



دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

عنوان:

کاربرد کمومتری کس در بهینه سازی و بررسی تعادل، سینتیک و ترمودینامیک جذب فلزات

سنگین بر روی جاذب زیستی

توسط:

سلما جدلی

اساتید راهنما:

دکتر مریم سجادی

دکتر سید حسن زوار موسوی

استاد مشاور:

دکتر مریم رجبی

مهرماه ۱۳۹۳

پروردگارا با نام تو آغاز می کنم

تویی که چه بی حساب می بخشی و ما چه حسابگرانه تسبیح می گوئیم

به رسم سپاس از زحمات بی انتهایشان

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

در ابتدای کلام وظیفه‌ی خود می‌دانم از اساتید گرامی‌ام که آموختن در کنارشان برایم افتخار بود تشکر و قدردانی نمایم.

از استاد راهنمای اولم (سرکار خانم دکتر سجادی) برای تمام راهنمایی‌ها، پیگیری‌ها و صرف وقت و حوصله‌ی بینظیرشان و نیز آشناییم با شاخه‌ی جدیدی از شیمی، کمال تشکر و قدردانی را دارم و از خدای متعال برایشان سلامتی و موفقیت روزافزون طلب می‌کنم. از استاد راهنمای دوم (جناب آقای دکتر موسوی) برای تمام راهنمایی‌ها و درس‌هایشان و نیز گشودن دریچه‌ای از شیمی سبز بر رویم تشکر و قدردانی می‌نمایم و برایشان سلامتی و موفقیت روزافزون را از خداوند بزرگ خواستارم.

از سرکار خانم دکتر رجی که مشاوره‌ی این پروژه را عهده‌دار شدند برای تمام کمک‌هایشان در طول این دوره بینهایت سپاسگزارم.

از اساتید عزیزی که مطالعه‌ی این پایان‌نامه و داوری این اثر را بر عهده گرفتند (جناب آقای دکتر اصغری و جناب آقای دکتر بهزاد) کمال تشکر و قدردانی را دارم.

سلما جدلی

مهرماه ۱۳۹۳

چکیده

در این پروژه حذف یون‌های سرب (II) و مس (II) از محلول‌های آبی با استفاده از جذب سطحی آنها بر روی خاکستر برگ درخت سپیدار مطالعه شد و تاثیر فاکتورهای مختلف یعنی pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما و نیز اثرات برهم‌کنشی آنها به روش طراحی آزمایش مرکب مرکزی بررسی شد و سپس شرایط بهینه با استفاده از تابع شرایط مطلوب بدست آمد. پس از آن با ملاحظه‌ی شرایط بهینه به صورت $pH = 5/68$ ، زمان تماس ۲۳ دقیقه، مقدار $0/14$ گرم جاذب و دمای $29^{\circ}C$ مطالعات ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی انجام شد و نتایج نشان داد که مدل لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه‌ی دوم به ترتیب برترین مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی در این سیستم می‌باشند. مطالعات ترمودینامیکی نیز نشان داد که فرآیند جذب در این سیستم گرماگیر و خودبه‌خودی می‌باشد و همچنین مقدار انرژی فعالسازی گویای فیزیکی بودن جذب سطحی یون‌های سرب (II) و مس (II) بر روی این جاذب بود.

واژه‌های کلیدی: خاکستر برگ درخت سپیدار، حذف، جذب سطحی، طراحی مرکب مرکزی، بهینه‌سازی

فهرست مطالب

۱	مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده.....
۱-۱	مقدمه.....
۲	۲-۱ انواع اصلی آلاینده‌ها.....
۳	۳-۱ فلزات سنگین.....
۴	۱-۳-۱ سرب.....
۵	۱-۳-۱-۱ منابع ورود سرب به محیط زیست.....
۵	۱-۳-۱-۲ عوارض نامطلوب سرب بر بدن انسان.....
۶	۲-۳-۱ مس.....
۶	۱-۲-۳-۱ کاربردهای مس.....
۶	۲-۲-۳-۱ عوارض نامطلوب مس بر بدن انسان.....
۷	۴-۱ جذب سطحی.....
۸	۱-۴-۱ جاذب‌های به کار رفته در جذب سطحی.....
۸	۱-۴-۱-۱ سیلیکاژل.....
۹	۲-۴-۱-۱ زئولیت.....
۹	۳-۴-۱-۱ کربن فعال.....
۱۰	۴-۴-۱-۱ جاذب‌های پلیمری.....
۱۰	۲-۴-۱ عوامل موثر بر جذب سطحی.....
۱۲	۵- معرفی کمومتریکس.....
۱۳	۶-۱ روش‌های بررسی اثرات هر فاکتور بر روی فرآیند جذب.....
۱۳	۱-۶-۱ روش بررسی یک فاکتور در هر زمان.....
۱۳	۲-۶-۱ روش بررسی فاکتورها به طور همزمان.....
۱۴	۷-۱ طراحی آزمایش برای تطبیق سطح پاسخ.....
۱۵	۱-۷-۱ طراحی‌های فاکتوریال.....
۱۵	۲-۷-۱ طراحی‌های مرکب مرکزی.....
۱۷	۳-۷-۱ طراحی‌های شل - دهلرت.....
۱۷	۴-۷-۱ طراحی‌های باکس-بنکن.....
۱۷	۵-۷-۱ طراحی‌های هیبرید و وابسته.....
۱۸	۶-۷-۱ طراحی‌های پلاکت-برمن.....
۱۸	۷-۷-۱ نرم افزارها.....
۱۸	۸-۱ مقدمه‌ای بر طراحی آزمایش.....
۱۸	۱-۸-۱ اصطلاحات علمی.....

۱۹	۲-۸-۱ مساحت مشکلات.....
۱۹	۳-۸-۱ نمودار ایشیکاوا برای یافتن فاکتورهای موثر.....
۲۱	۴-۸-۱ معتبر سازی قلمرو تجربی.....
۲۲	۹-۱ مدل کردن تغییرات سطح.....
۲۲	۱-۹-۱ مدل تئوری و تقریب بسط تیلور.....
۲۴	۲-۹-۱ مدل های خطی درجه ی اول.....
۲۴	۳-۹-۱ مدل های برهم کنشی درجه ی دو.....
۲۵	۴-۹-۱ مدل های درجه ی دوم با عبارات توان دوم.....
۲۶	۵-۹-۱ مدل کردن طراحی های فاکتوریال.....
۲۶	۱-۵-۹-۱ معرفی.....
۲۶	۲-۵-۹-۱ طراحی های فاکتوریال کامل ۲ سطحی، 2^k
۲۸	۱-۲-۵-۹-۱ محاسبه ی اثرات به کار رفته در برچسب های آزمایشات.....
۲۹	۶-۹-۱ طراحی های فاکتوریال کسری.....
۲۹	۱-۶-۹-۱ نامناسب بودن طراحی فاکتوریال کامل برای تعداد زیاد متغیرها.....
۲۹	۲-۶-۹-۱ سه متغیر در ۴ آزمایش: یک طراحی فاکتوریال کسری 2^{3-1}
۳۱	۱۰-۱ تطبیق حداقل مربعات مدل های پاسخ.....
۳۵	۱-۱۰-۱ کیفیت پارامترهای تخمینی در تطبیق حداقل مربعات.....
۳۹	۱۱-۱ برخی از جنبه های اعتبار آماری مدل.....
۴۰	۱-۱۱-۱ آزمونی برای معنی داری رگرسیون.....
۴۰	۲-۱۱-۱ آزمون فقدان تطبیق.....
۴۲	۳-۱۱-۱ بکارگیری نقاط آزمایشی برای کشف فقدان تطبیق یافتگی.....
۴۳	۴-۱۱-۱ فاصله ی اطمینان و معنی داری ضرایب.....
۴۴	۵-۱۱-۱ منطقه ی اطمینان مشترک بر روی ضرایب رگرسیون.....
۴۴	۶-۱۱-۱ منطقه ی معنی داری پاسخ.....
۴۴	۷-۱۱-۱ پیش گویی پاسخ نقاط آزمایشی جدید.....
۴۵	۸-۱۱-۱ ضرایب R^2 و R^2_{adj}
۴۵	۹-۱۱-۱ آنالیز باقیمانده ها.....
۴۸	۱۲-۱ تابع شرایط مطلوب.....
۵۰	۱۳-۱ ایزوترم های جذب و روابط مربوط.....
۵۰	۱-۱۳-۱ ایزوترم جذب فروندلیچ.....
۵۱	۲-۱۳-۱ ایزوترم جذب لانگمویر.....
۵۳	۳-۱۳-۱ ایزوترم جذب تمکین.....
۵۴	۱۴-۱ مطالعات سینتیکی جذب.....

۵۴	۱-۱۴-۱ مدل سینتیکی شبه درجه‌ی اول.....
۵۴	۲-۱۴-۱ مدل سینتیکی شبه درجه‌ی دوم.....
۵۵	۳-۱۴-۱ مدل نفوذ درون ذره‌ای.....
۵۷	۴-۱۴-۱ مدل سینتیکی الویج.....
۵۸	۱۵-۱ مطالعات ترمودینامیکی جذب.....
۶۰	۱۶-۱ بدست آوردن ثوابت با سر هم زدن داده‌ها.....
۶۲	۱۷-۱ مروری بر مقالات.....
۶۲	۱-۱۷-۱ مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی حذف زیستی آلاینده‌ها از محلول‌های آبی و بهینه‌سازی شرایط با تغییر یک پارامتر در هر زمان.....
۶۴	۲-۱۷-۱ مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی حذف زیستی آلاینده‌ها از محلول‌های آبی و بهینه‌سازی شرایط با استفاده از طراحی آزمایش.....
۶۶	فصل دوم: بهینه‌سازی و بررسی تعادل، سینتیک و ترمودینامیک جذب فلزات سرب (II) و مس (II) بر روی خاکستر برگ درخت سپیدار با استفاده از روش کمومتریکس.....
۶۶	۲-۲ مواد و تجهیزات لازم.....
۶۷	۳-۲ تهیه‌ی جاذب.....
۶۷	۱-۳-۲ معرفی درخت سپیدار.....
۶۷	۲-۳-۲ آماده‌سازی جاذب.....
۶۷	۴-۲ روش کار.....
۶۷	۱-۴-۲ تهیه‌ی محلول مادر.....
۶۸	۲-۴-۲ محاسبه‌ی درصد حذف و ظرفیت جذب.....
۶۸	۳-۴-۲ روش کلی انجام آزمایشات برای تعیین قلمرو تجربی.....
۷۲	۵-۲ طراحی مرکب مرکزی.....
۷۴	۶-۲ بررسی اعتبار آماری مدل.....
۸۱	۷-۲ روش سطح پاسخ.....
۸۲	۱-۷-۲ نمودار سه بعدی و سطح کانتور آن در فرآیند جذب.....
۸۲	۱-۱-۷-۲ نمودار سه بعدی پاسخ همراه با سطح کانتور در جذب سرب.....
۸۲	۲-۱-۷-۲ نمودار سه بعدی پاسخ همراه با سطح کانتور در جذب مس.....
۸۶	۸-۲ بهینه‌سازی طراحی مرکب مرکزی بوسیله‌ی تابع شرایط مطلوب برای فرآیند جذب.....
۸۵	۹-۲ بررسی ایزوترم‌های جذبی و تحلیل داده‌ها.....
۸۶	۱-۹-۲ ایزوترم لانگمویر.....
۸۷	۲-۹-۲ ایزوترم فروندلیچ.....

۸۸ایزوترم تمکین.....۳-۹-۲
۹۰مطالعات سینتیکی فرآیند جذب.....۱۰-۲
۹۱مدل نفوذ درون ذره ای.....۱-۱۰-۲
۹۵مدل سینتیکی شبه درجه‌ی اول.....۲-۱۰-۲
۹۹مدل سینتیکی شبه درجه‌ی دوم.....۳-۱۰-۲
۱۰۳مدل سینتیکی الویج.....۴-۱۰-۲
۱۱۰مطالعات ترمودینامیکی فرآیند جذب.....۱۱-۲
۱۱۴نتیجه‌گیری.....۱۲-۲
۱۱۴پیشنهادات جهت ادامه‌ی تحقیق.....۱۳-۲
۱۱۵مراجع.....

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: بهینه سازی شرایط با تغییر یک پارامتر در هر زمان و به روش طراحی آزمایش..... ۱۴
- شکل ۲-۱: محور تعریف زمان یک آزمایش..... ۲۰
- شکل ۳-۱: نمودار ایشیکاوا برای سننتر سه مرحله‌ای طرح ۱-۱..... ۲۱
- شکل ۴-۱: نمودار برهم کنشی در مثال کاهش انامین..... ۲۹
- شکل ۵-۱: تصویر سه بعدی مدل سطح پاسخ در مثال کاهش انامین..... ۳۴
- شکل ۶-۱: توزیع احتمالی پارامترهای مدل..... ۳۶
- شکل ۷-۱: تصویر ایزوکانتور..... ۳۷
- شکل ۸-۱: منطقه‌ی اطمینان مشترک..... ۳۸
- شکل ۹-۱: شکل‌های مختلف منطقه‌ی اطمینان مشترک..... ۳۹
- شکل ۱۰-۱: نمودار احتمال نرمال..... ۴۶
- شکل ۱۱-۱: نمودار باقیمانده‌ها در برابر پاسخ پیش بینی شده..... ۴۷
- شکل ۱۲-۱: مدل نفوذ درون ذره‌ای در جذب فنول بر روی گرافن..... ۵۷
- شکل ۱۳-۱: ارتباط بین بردار γ و ماتریس ضرایب B..... ۶۰
- شکل ۱۴-۱: شماتیکی از سرهم زدن ستونی داده‌ها..... ۶۱
- شکل ۱-۲: طیف FTIR جاذب..... ۶۹
- شکل ۲-۲: تاثیر pH بر درصد حذف یون‌های سرب و مس..... ۷۰
- شکل ۳-۲: تاثیر زمان تماس بر درصد حذف یون‌های سرب و مس..... ۷۰
- شکل ۴-۲: تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف یون‌های سرب و مس..... ۷۱
- شکل ۵-۲: تاثیر دما بر درصد حذف یون‌های سرب و مس..... ۷۱
- شکل ۶-۲: نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها در جذب سرب..... ۷۷
- شکل ۷-۲: نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها در جذب مس..... ۷۷
- شکل ۸-۲: نمودار باقیمانده‌ها در برابر پاسخ پیش بینی شده در حذف سرب..... ۷۸
- شکل ۹-۲: نمودار باقیمانده‌ها در برابر پاسخ پیش بینی شده در حذف مس..... ۷۸
- شکل ۱۰-۲: نمودار باقیمانده‌ها در برابر شماره‌ی آزمایش در حذف سرب..... ۷۹
- شکل ۱۱-۲: نمودار باقیمانده‌ها در برابر شماره‌ی آزمایش در حذف مس..... ۷۹
- شکل ۱۲-۲: نمودار مقادیر پیش بینی شده در برابر مقادیر واقعی در حذف سرب..... ۸۰
- شکل ۱۳-۲: نمودار مقادیر پیش بینی شده در برابر مقادیر واقعی در حذف مس..... ۸۰
- شکل ۱۴-۲: نمودار سطح پاسخ در جذب سرب..... ۸۲
- شکل ۱۵-۲: نمودار سطح پاسخ در جذب مس..... ۸۳
- شکل ۱۶-۲: نمودار شرایط مطلوب در جذب سرب و مس..... ۸۴
- شکل ۱۷-۲: مقادیر بهینه‌ی فاکتورها در جذب سرب و مس از محلول‌های آبی..... ۸۵

- شکل ۲-۱۸: نمودار ایزوترم لانگمویر سرب..... ۸۶
- شکل ۲-۱۹: نمودار ایزوترم لانگمویر مس..... ۸۷
- شکل ۲-۲۰: نمودار ایزوترم فروندلیچ سرب..... ۸۷
- شکل ۲-۲۱: نمودار ایزوترم فروندلیچ مس..... ۸۸
- شکل ۲-۲۲: نمودار ایزوترم تمکین سرب..... ۸۸
- شکل ۲-۲۳: نمودار ایزوترم تمکین مس..... ۸۹
- شکل ۲-۲۴: مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای سرب در دمای ۵ و ۱۱ و ۱۸ درجه سانتیگراد..... ۹۱
- شکل ۲-۲۵: مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای سرب در دمای ۲۴ و ۳۰ درجه سانتیگراد..... ۹۲
- شکل ۲-۲۶: مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای مس در دمای ۵ و ۱۱ و ۱۸ درجه سانتیگراد..... ۹۳
- شکل ۲-۲۷: مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای مس در دمای ۲۴ و ۳۰ درجه سانتیگراد..... ۹۴
- شکل ۲-۲۸: مدل سینتیکی شبه درجه‌ی اول سرب در دمای ۵ و ۱۱ و ۱۸ درجه سانتیگراد..... ۹۵
- شکل ۲-۲۹: مدل سینتیکی شبه درجه‌ی اول سرب در دمای ۲۴ و ۳۰ درجه سانتیگراد..... ۹۶
- شکل ۲-۳۰: مدل سینتیکی شبه درجه‌ی اول مس در دمای ۵ و ۱۱ و ۱۸ درجه سانتیگراد..... ۹۷
- شکل ۲-۳۱: مدل سینتیکی شبه درجه‌ی اول مس در دمای ۲۴ و ۳۰ درجه سانتیگراد..... ۹۸
- شکل ۲-۳۲: مدل سینتیکی شبه درجه‌ی دوم سرب در دمای ۵ و ۱۱ و ۱۸ درجه سانتیگراد..... ۹۹
- شکل ۲-۳۳: مدل سینتیکی شبه درجه‌ی دوم سرب در دمای ۲۴ و ۳۰ درجه سانتیگراد..... ۱۰۰
- شکل ۲-۳۴: مدل سینتیکی شبه درجه‌ی دوم مس در دمای ۵ و ۱۱ و ۱۸ درجه سانتیگراد..... ۱۰۱
- شکل ۲-۳۵: مدل سینتیکی شبه درجه‌ی دوم مس در دمای ۲۴ و ۳۰ درجه سانتیگراد..... ۱۰۲
- شکل ۲-۳۶: مدل سینتیکی الویچ سرب در دمای ۵ و ۱۱ و ۱۸ درجه سانتیگراد..... ۱۰۳
- شکل ۲-۳۷: مدل سینتیکی الویچ سرب در دمای ۲۴ و ۳۰ درجه سانتیگراد..... ۱۰۴
- شکل ۲-۳۸: مدل سینتیکی الویچ مس در دمای ۵ و ۱۱ و ۱۸ درجه سانتیگراد..... ۱۰۵
- شکل ۲-۳۹: مدل سینتیکی الویچ مس در دمای ۲۴ و ۳۰ درجه سانتیگراد..... ۱۰۶
- شکل ۲-۴۰: نمودار تخمین انرژی فعالسازی فلز سرب..... ۱۱۰
- شکل ۲-۴۱: نمودار تخمین انرژی فعالسازی فلز مس..... ۱۱۱
- شکل ۲-۴۲: نمودار ترمودینامیکی فلز سرب..... ۱۱۲
- شکل ۲-۴۳: نمودار ترمودینامیکی فلز مس..... ۱۱۳

فهرست جدول ها

- جدول ۱-۱: فاکتورها و سطوحشان در کاهش یک نوع انامین..... ۲۷
- جدول ۲-۱: ترکیب فاکتورها در کاهش یک نوع انامین..... ۲۷
- جدول ۳-۱: یک جدول علامت ۲^۲ نشان دهنده ی طراحی بکار رفته در کاهش انامین..... ۲۷
- جدول ۴-۱: ماتریس مدل یک طراحی فاکتوریال کسری ۲^{۳-۱}..... ۳۱
- جدول ۵-۱: ماتریس طراحی برای یک طراحی فاکتوریال ۲^۲ ۳۲
- جدول ۶-۱: ماتریس مدل یک طراحی فاکتوریال ۲^۲ ۳۳
- جدول ۷-۱: ماتریس طراحی و بازده های بدست آمده در کاهش یک نوع انامین..... ۳۵
- جدول ۸-۱: آنالیز واریانس برای معنی داری رگرسیون..... ۴۱
- جدول ۹-۱: آنالیز واریانس برای معنی داری رگرسیون و فقدان تطبیق یافتگی..... ۴۲
- جدول ۱-۲: محدوده ی فاکتورها و مقدار بهینه ی بدست آمده در شرایط تغییر یک فاکتور در هر زمان..... ۶۹
- جدول ۲-۲: فاکتورها و سطوحشان در طراحی مرکب مرکزی..... ۷۲
- جدول ۳-۲: فاکتورها و نتایج تجربی..... ۷۳
- جدول ۴-۲: آنالیز واریانس مربوط به جذب سرب..... ۷۴
- جدول ۵-۲: آنالیز واریانس مربوط به جذب مس..... ۷۴
- جدول ۶-۲: غلظت های بکار رفته در مطالعات ایزوترمی..... ۸۶
- جدول ۷-۲: ثابت های ایزوترمی مربوط به جذب سرب و مس..... ۸۹
- جدول ۸-۲: ضرایب هم بستگی مدل های سینتیکی در جذب سرب..... ۱۰۷
- جدول ۹-۲: ضرایب هم بستگی مدل های سینتیکی در جذب مس..... ۱۰۸
- جدول ۱۰-۲: ثابت های مدل سینتیکی شبه درجه ی دوم در جذب سرب..... ۱۰۹
- جدول ۱۱-۲: ثابت های مدل سینتیکی شبه درجه ی دوم در جذب مس..... ۱۰۹
- جدول ۱۲-۲: انرژی فعال سازی در جذب سرب و مس..... ۱۱۱
- جدول ۱۳-۲: ثابت های ترمودینامیکی در جذب سرب و مس..... ۱۱۲
- جدول ۱۴-۲: ثابت های ترمودینامیکی در جذب سرب و مس..... ۱۱۳

فصل اول

مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

۱-۱ مقدمه

در سال‌های اخیر رشد نمایی جمعیت انسانها، افزایش انواع گوناگونی از نیازها را به دنبال داشته است که نتیجه‌ی آن رشد صنایع مختلف، برای رفع این نیازها بوده است. پیامد این صنعتی شدن تولید فاضلاب‌هایی^۱ است که به یک مسئله‌ی زیست محیطی جدی تبدیل شده است و به دلیل اثرات زیان بار بر روی سلامتی انسان‌ها و سایر ارگان‌های زنده توجه دانشمندان محیط زیست در سراسر جهان را به خود متمرکز کرده است. این فاضلاب‌های صنعتی، حاوی مواد سمی هستند که در میان این مواد سمی و پرخطر می‌توان به فلزات سنگین^۲، آفت کش‌ها، رنگ‌ها و برخی از داروها اشاره کرد. در این میان، فلزات سنگین از اهمیت بیشتری برخوردارند زیرا پس از ورود به محیط زیست به طور طبیعی تنزل نمی‌یابند و یا از بین نمی‌روند [۴-۱].

^۱ Waste water

^۲ Heavy metal

با توجه به واقعیات ذکر شده، لازم است فلزات سنگین از پساب های صنعتی حذف شوند تا با کاهش غلظت فلزات سنگین، بتوان به گونه ای مطمئن پساب ها را در محیط زیست رهاسازی کرد.

امروزه روش های مؤثری برای حذف^۱ فلزات سنگین از پساب های صنعتی ایجاد شده اند که از جمله ی این روش ها می توان به پیش تغلیظ شیمیایی و اعمال فیزیکی مانند تبادل یون، استخراج با حلال و اسمز معکوس اشاره کرد [۹-۵]. البته این روش ها معایبی دارند که عبارتند از [۱۰]:

- گران قیمت اند.
- انتخاب گری پایینی دارند.
- حذف ناکاملی را انجام می دهند.
- تولید مقدار زیادی مواد زائد می کنند.

در میان روش های محبوب برای حذف آلاینده های آلی و معدنی از محلول های آبی، روش جذب سطحی^۲ می باشد. حذف از طریق جذب سطحی، پیشنهادی سبز و مناسب در مقابل تکنیک های مرسوم است و امروزه استفاده از این روش به طور چشم گیری افزایش یافته است. در این روش نیز علاقه ی وسیعی در استفاده از مواد زیستی به عنوان جاذب^۳ وجود دارد [۱۱-۱۳].

۱-۲ انواع اصلی آلاینده ها

به طور کلی آلودگی به معنای وارد شدن یا وارد کردن مواد زیان بار، سمی و یا انرژی (گرمایی یا صوتی) در محیط زیست انسان، حیوان یا گیاه در اندازه ای بیش از حد مجاز و بیرون از توان زیستی آنها است که سبب مخاطره آمیز شدن منابع زیستی و به خطر افتادن زندگی و سلامت جانداران می شود و به طور ویژه آلودگی آب عبارت است از افزایش مقدار هر معرف اعم از شیمیایی، فیزیکی و یا بیولوژیکی به آب، که موجب تغییر خواص و نقش اساسی آن می شود.

آلاینده های مهم که عموماً به دو دسته ی آلی و معدنی تقسیم می شوند عبارتند از [۱۴-۱۶]:

- فاضلاب های شهری
- پساب های صنعتی

^۱ Removal

^۲ Adsorption

^۳ sorbent

- پساب‌های داغ نیروگاهی
- کودهای شیمیایی
- حشره کش‌ها و سموم ضد آفت‌های گیاهی
- مواد نفتی و روغنی
- شوینده‌های ساختگی
- باکتری‌ها و عوامل بیماری‌زا
- مواد پرتوزا (رادیو اکتیو)
- ذرات معلق و رسوب‌ها

در میان آلاینده‌های آب، فلزات سنگین به دلیل ماندگاری، حجیم بودن، سمیت و مشکلات حذف از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۱۷].

۱-۳ فلزات سنگین

فلزات سنگین، فلزات و یا شبه فلزات پر اهمیت برای محیط زیست می‌باشند. معیارهای به کار رفته برای تعریف فلزات سنگین عبارتند از: چگالی، وزن اتمی، عدد اتمی و یا موقعیت در جدول تناوبی. گستره‌ی این خواص برای فلزات سنگین به صورت زیر می‌باشد:

- دانسیته‌ی بزرگتر از 3 g cm^{-3} تا بالاتر از 7 g cm^{-3} .
- وزن اتمی بیشتر از $22/98$ مربوط به سدیم تا بالاتر از 40 .
- عدد اتمی فلزات سنگین به طور کلی بزرگتر از 20 می‌باشد و برخی اوقات تا 92 مربوط به اورانیوم را نیز پوشش می‌دهد.

به گونه‌ای دیگر فلزات گروه ۳ تا ۱۶ موجود در تناوب ۴ و بالاتر به عنوان فلزات سنگین تعریف شده‌اند.

کلمه‌ی فلز سنگین قبل از سال ۱۸۱۷ میلادی به کار رفته است. زمانی که گملین^۱ عناصر را به ۳ گروه فلزات سبک، فلزات سنگین و غیر فلزات تقسیم کرد. این تقسیم بندی او نیز بر اساس مقدار چگالی عناصر بود به طوری که فلزات سبک را فلزاتی با چگالی $0/860$ تا $5/0$ و فلزات سنگین را فلزاتی با چگالی $5/308$ تا $22/000$ معرفی کرد. در سال ۱۸۸۴ میلادی بلاک^۲ بین سمیت فلزات و عدد اتمی آنها ارتباط برقرار کرد.

^۱ Gmelin

^۲ Blake

به طور طبیعی فلزات سنگین در غلظتی پایین تر از سطح مجازشان برای ارگان‌های زنده نه تنها سمی نیستند بلکه لازم نیز می‌باشند. (برخی از گونه‌های فلزی مانند وانادیم، منگنز، آهن، کبالت، مس، روی، سلنیم، استرانسیم و مولیبدنیم در حد مقادیر بسیار اندک برای کارکرد مناسب آنزیم‌های معینی لازم هستند). اما در بالاتر از این سطح می‌توانند اثرات سمی داشته باشند و گزارش‌هایی مبنی بر بیماری‌زایی آن‌ها مانند اختلال در دستگاه‌های عصبی، ایمنی، گوارش و تناسلی در نوشتارها موجود است [۲۱-۱۸]. اما در سوئی دیگر بریلیم و آلومینیم اگرچه فلز سبک می‌باشند. برخی اوقات از نظر سمیت اثری مانند فلزات سنگین را دارند. بریلیم می‌تواند سبب اختلال در عملکرد ریه و قلب شده و احتمالاً موجب مرگ شود. آلومینیم نیز از رشد محصولات کشاورزی در خاک‌های اسیدی جلوگیری می‌کند.

فلزات سنگین به طور طبیعی در پوسته‌ی زمین حضور دارد. اما مقدار آن‌ها در اثر فعالیت انسان‌ها افزایش می‌یابد. منبع رایج تولید فلزات سنگین استخراج معادن و زباله‌های صنعتی می‌باشد. منابع آبی (آب‌های زیرزمینی، دریاچه‌ها و رودها) با فلزات سنگین حاصل از صنایع آلوده می‌شود. و باران اسیدی این پدیده را با رها کردن فلزات سنگین در خاک‌ها بدتر می‌کند. گیاهان همراه آب، فلزات سنگین را نیز جذب می‌کنند حیوانات با مصرف این گیاهان آلوده می‌شوند. فلزات سنگین از راه‌های مختلفی مانند هوا، آب، خاک، غذا، مواد و وسایل آرایشی، مواد دارویی و ... می‌توانند وارد بدن انسان شوند. البته مصرف غذاهای گیاهی و جانوری آلوده به فلزات سنگین بزرگ‌ترین منبع ورود این فلزات به بدن انسان می‌باشد. که در صورت تجمع در بدن موجب تحلیل فعالیت‌های زیستی و متابولیک انسان می‌شوند.

فلزات سنگین می‌توانند به سلول‌های حیاتی مانند پروتئین‌های ساختاری، آنزیم‌ها و نوکلئیک اسیدها متصل شده و عمل آنها را مختل کنند. و اثرات و بیماری‌های متفاوتی متناسب با نوع و مقدارشان ایجاد کنند. تماس طولانی مدت با آنها می‌تواند موجب اختلال در کار سیستم‌های عصب محیطی و مرکزی، سیستم گوارش و گردش خون و یا حتی ایجاد سرطان شود [۲۴-۲۲].

در ادامه سرب و مس (فلزات سنگین بکار رفته در این پروژه) معرفی شده‌اند.

۱-۳-۱ سرب^۱

سرب عنصری شیمیایی با نشانه‌ی Pb است که از نام لاتین پلامبوم^۲ گرفته شده است. عدد اتمی آن ۸۲ است و سنگین‌ترین عنصر غیر پرتوزا می‌باشد. سرب فلزی نرم، چکش‌خوار، لطیف، رسانای ضعیف الکتریسیته و مقاوم در

^۱ Lead

^۲ Plumbum

برابر خوردگی است. سطح تازه‌ی آن در هوای خشک به رنگ نقره‌ای روشن با درخشش آبی است. سرب ذوب شده، نقره‌ای درخشان است و با قرار گرفتن در مقابل هوا با تشکیل کمپلکسی متناسب با شرایط، تیره می‌شود. این لایه‌ی تیره رنگ، حاوی مقداری کربنات و یا هیدروکسی کربنات می‌باشد. سرب گداخته در معرض هوا به مونو اکسید سرب تبدیل می‌شود. سرب مانند بسیاری دیگر از فلزات با شعله‌ی آبی-سفید می‌سوزد و بخارات سمی آزاد می‌کند. سطح مجاز سرب در آب‌های آشامیدنی ۰/۰۵ میلی گرم در هر لیتر می‌باشد.

۱-۳-۱-۱ منابع ورود سرب به محیط زیست

تولید و مصرف سرب در جهان افزایش یافته است. و نیمی از نیاز به سرب از بازیافت زباله‌های سربی تامین می‌شود. تولید سالانه‌ی سرب در جهان حدود ۸ میلیون تن می‌باشد. و بزرگترین تولیدکننده‌های سرب در سال ۲۰۰۸ میلادی به ترتیب کشورهای استرالیا، چین، امریکا، پرو، کانادا، مکزیک، سوئد، مراکش، افریقای جنوبی و کره‌ی شمالی بوده‌اند.

سرب به طور طبیعی در محیط زیست وجود داشته و حاصل فعالیت‌های گوناگونی از جمله صنایع باتری‌سازی، صنایع چاپ و عکاسی، لعابکاری، رنگرزی، ذوب فلزات، ساخت‌های انفجاری، احتراق مواد سوختی و سوزاندن زباله‌های جامد می‌باشد. سرب در حین هوازدگی و فرسایش شیمیایی کانی‌ها به درون خاک، آب و هوا وارد شده و در نهایت با ورود به بافت‌های گیاهی به زنجیره غذایی راه می‌یابد. بسیاری از مواد غذایی مانند میوه، سبزیجات، برنج، گوشت، غلات، و آب‌های آلوده دارای مقدار زیادی سرب هستند [۲۵].

۱-۳-۱-۲ عوارض نامطلوب سرب بر بدن انسان

به طور کلی سرب از دو راه تنفسی و گوارشی وارد بدن انسان می‌شود. در اثر تنفس هوای آلوده به سرب، این فلز وارد ریه‌ها شده و از طریق غشای پایه‌ی تنفسی وارد مسیر جریان خون می‌شود سپس سرب موجود در پلاسما و گلبول‌های قرمز بر روی سیستم عصبی، استخوان و مغز اثر نموده و باعث بیماری می‌شود.

از دیگر اثرات سمی سرب بر انسان می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۲۶-۲۷]:

- آلرژی پوستی
- جلوگیری از تشکیل هموگلوبین (کم خونی)
- پر فشاری خون
- بیماری‌های کلیوی، کبدی و قلبی
- ضعف در یادگیری

- عدم رشد فکری
- نازایی
- سقط جنین
- نقص کروموزومی
- نقص سیستم ایمنی
- سرطان

۱-۳-۲ مس

مس^۱ عنصری شیمیایی با نشانه ی Cu است. که از کلمه ی لاتین کوپروم^۲ گرفته شده است. عدد اتمی آن ۲۹ است. هدایت الکتریکی و گرمایی بسیار بالایی دارد. مس خالص، نرم و چکش خوار است و سطح تازه ی آن نارنجی مایل به قرمز است. این فلز با آب واکنش نمی دهد اما به آهستگی با اکسیژن هوا واکنش داده و لایه ی اکسیدی، به رنگ قهوه ای - مشکی تشکیل می دهد که از اکسید شدن لایه های زیرین آن جلوگیری می کند. مس از حداقل ۱۰۰۰۰ سال پیش مورد استفاده بوده است با این حال بیش از ۹۶٪ از منابع مس از سال ۱۹۰۰ میلادی و بیش از نیمی از آن در قرن ۲۴ میلادی استخراج شده است. مس در حد مقادیر اندک برای تمام ارگان های زنده لازم است. و در انسان ها نیز مقادیر اندک آن برای کارکرد مناسب آنزیم های تنفسی لازم می باشد. حداکثر غلظت پذیرفته شده ی آن در آب های آشامیدنی ۱/۳ میلی گرم در هر لیتر می باشد [۲۸].

۱-۳-۲-۱ کاربردهای مس

از آلیاژهای مس هزاران سال است که استفاده شده است. آلیاژهای برنج (مس و روی)، برنز (مس و قلع) و آلیاژ مس ونیکل از پرکاربردترین آلیاژ های آن می باشند. مس در صنعت جواهر سازی برای بهبود رنگ، سختی و نقطه ذوب آلیاژ حاصل استفاده می شود. از دیگر کاربردهای آن استفاده در ساخت سیم های الکتریکی، لوله ها و مصالح بام ساختمان، ماشین آلات صنعتی، مواد قارچ کش و مواد محافظ چوب و نیز صنایعی چون پالایش فلزات، آبکاری فلزات، تولید کود و تولید رنگ را می توان نام برد [۲۹].

۱-۳-۲-۲ عوارض نامطلوب مس بر بدن انسان

تجمع مس دو ظرفیتی می تواند آسیب های بیان شده در زیر را به انسان وارد کند [۳۰-۳۱]:

- آسیب های مغزی

^۱ Copper

^۲ Cuprum

- بیماری های کبدی
- بیماری های قلبی
- بیماری های پوستی
- زخم معده

۴-۱ جذب سطحی

کلمه ی جذب سطحی اولین بار توسط هنریچ کایزر^۱ فیزیک دان آلمانی (۱۹۴۰-۱۸۵۳ میلادی) در سال ۱۸۸۱ میلادی به کار برده شد [۳۲]. جذب سطحی فرآیندی است که در آن اتم ها، مولکول ها و یا یون های سازنده ی ماده ی جذب شونده^۲ در حالت گاز، مایع و یا جامد حل شده، به سطح ماده ای جاذب^۳ متصل می شوند. و در طی آن لایه ای را بر روی سطح ماده ی جاذب تشکیل می دهند. این فرآیند از جذب عمقی^۴ که در طی آن جذب شونده به داخل ماده ی جاذبی در حالت مایع یا جامد، حل شده و یا نفوذ می کند، متفاوت می باشد [۳۳-۳۴]. جذب سطحی فرآیندی سطحی است که مانند کشش سطحی^۵ نتیجه ی عمل نیرو های سطح می باشد. در حالیکه جذب عمقی تمام حجم ماده را درگیر می کند. کلمه ی واجذب^۶ برای فرآیندی معکوس عمل جذب به کار می رود. انجمن جهانی شیمی محض و کاربردی^۷ جذب سطحی را اینگونه تعریف کرده است: جذب سطحی فرآیندی است که در آن غلظت یک ماده در اثر نیروهای سطح در فاصله ی یک ماده ی فشرده (جاذب) و لایه ای آبی و یا گازی (جذب شونده) افزایش می یابد. مولکول های جذب شونده در برابر شسته شدن با حلال محیط اولیه شان مقاوم می باشند [۳۵]. تمام ذرات سازنده ی یک ماده (که می تواند ترکیبی یونی، مولکولی و یا جامد فلزی باشد) نیاز های پیوندی خود را از طریق پیوند زدن با سایر ذرات برطرف می کنند، در حالیکه اتم های موجود در سطح یک ماده ی جاذب کاملاً با اتم های دیگری از ماده ی جاذب احاطه نشده اند و بنابراین می توانند ماده ی جذب شونده را به خود جذب کنند. طبیعت واقعی پیوندها به گونه های درگیر بستگی دارد. و بر اساس نوع پیوندها جذب سطحی را می توان به دو نوع طبقه بندی کرد [۳۶]:

جذب فیزیکی^۸، که در آن عامل اتصال جذب شونده به سطح جاذب، نیرو های ضعیف واندروالس^۹ می باشند.

^۱ Henrich Kayser

^۲ Adsorbate

^۳ Adsorbent

^۴ Absorption

^۵ Surface tension

^۶ Desorption

^۷ International union of pure and applied chemistry (IUPAC)

^۸ physisorption

^۹ Van der Waals force

جذب شیمیایی^۱، نیروهای درگیر در این نوع جذب سطحی پیوند های قوی کوالانسی^۲ می باشند. جذب سطحی در بسیاری از فرآیندهای طبیعی، فیزیکی، زیستی، شیمیایی و ... به کار می رود. و به طور گسترده ای در صنایع با اهدافی چون فعال کردن زغال چوب، گرماگیری آب، بهبود وضعیت هوا، پالایش آب و ... استفاده می شود.

جذب سطحی مانند تبادل یون و کروماتوگرافی به جاذبی نیاز دارد تا بتواند به طور انتخاب پذیر ذرات جذب شونده را از فاز مایع یا گاز به سطح نامحلولی انتقال دهد. متناسب با نوع تکنیک، ذرات جاذب، ستونی را پر کرده اند و یا در ظرفی پراکنده شده اند.

۱-۴-۱ جاذب های به کار رفته در جذب سطحی

جاذب های به کار رفته در فرآیند جذب سطحی باید در برابر سایش و حرارت بالا پایدار باشند. از دیگر خصوصیات لازم برای این مواد حضور حفره هایی با قطر کوچک در ساختار آنها می باشد که مساحت سطح بزرگتر و در نتیجه ظرفیت جذب^۳ بالاتر را موجب می شود.

رایج ترین جاذب های صنعتی عبارتند از:

- ۱) ترکیبات اکسیژن دار که به طور مشخص آب دوست^۴ و قطبی هستند مانند سیلیکاژل و زئولیت.
- ۲) ترکیبات کربن دار که به طور مشخصی آب گریز^۵ و غیر قطبی می باشند و شامل کربن فعال و گرافیت می باشند.
- ۳) ترکیبات پلیمری که در ساختار متخلخل خود گروه های عاملی قطبی و غیر قطبی دارند.

۱-۴-۱-۱ سیلیکاژل

این ماده از لحاظ شیمیایی بی اثر^۶، غیر سمی و قطبی است و ذرات بی نظم^۷ SiO_2 ابعادی پایدار در دمای کمتر از 400°C دارند. سیلیکاژل از طریق واکنش سدیم سیلیکات و استیک اسید و به دنبال آن انجام فرآیندهایی مانند

^۱ Chemisorption
^۲ Covalent bonding
^۳ Adsorption capacity
^۴ Hydrophilic
^۵ Hydrophobic
^۶ Inert
^۷ Amorphous