





دانشگاه کردستان

دانشکده علوم

گروه شیمی

عنوان:

سنتز نانولوله های کربنی عامل دار شده جهت حذف برخی از آلاینده های
زیست محیطی

پژوهشگر:

فاطمه شاه محمدی بامداد

استاد راهنما:

دکتر خالد عزیزی

دکتر امیر عباس رفعتی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

خرداد ماه ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

*** تعهد نامه ***

اینجانب فاطمه شاه‌محمدی بامداد دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک دانشگاه کردستان، دانشکده علوم گروه شیمی تعهد می‌نمایم که محتوای این پایان‌نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

فاطمه شاه‌محمدی بامداد

۱۳۹۲/۳/۵

پاس خدای را که اول و آخر اوست

بی آنکه اولی بر او پیشی گیرد و یا آخری پس از او باشد

خدای که دست هر چشمی از دامن دیدارش کوتاه است

و فهم هر کبوتر تو صیغ کرمی از پرواز در آسمان و صفش عاجز

پاس می گویم او را که همه هستی ام از اوست

پاس می دارم تمام آنچه را که ارزانیم کرد.

تقدیم به دو کوه زندگی ام :

پدرم که روحش شاد و غریق رحمت لایزال دریای حق

و مادرم سنگ صبورم، امیدم، که وجودم برایش همه درد بود و وجودش برایم همه مهر

باسپاس از:

همسرم، شراره جاودان عشق و مهر، که قامتش به بلندای عرش و نامش همه بلند آوازه برد قمر

سهرباد.

خواهران مهربانم، که وجودشان شادی بخش و صفایشان مایه آرامش من است.

لازم می‌دانم مراتب سپاس و قدردانی ام را به اساتید که تقدیر و فریخته‌ام، جناب آقای دکتر عزیزی و جناب آقای دکتر

رفعتی که همیشه از لطف افزون و بی‌دریغشان بهره‌مند بودم، تقدیم نمایم.

از داوران محترم، جناب آقای دکتر صادقی و جناب آقای دکتر ایرانی که وقتشان را جهت بررسی این رساله اختصاص دادند،

سپاسگزارم.

با سپاس از تمامی دوستانم که دوره‌ای شیرین و خاطره‌انگیز را با آنان سپری کردم و عزیزانی که در دوران حضور در دانشگاه

کردستان و دانشگاه بوعلی سینای همدان افتخار آشنایی با آنها را داشتم. موفقیت این عزیزان آرزوی من است.

چکیده

در این پایان‌نامه، جذب یون‌های فلزی Ni^{2+} و Cr^{3+} بر نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ به صورت عملی و نظری مورد بررسی قرار گرفت. در بخش عملی از نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) عامل‌دار شده برای حذف یون‌های Ni^{2+} و Cr^{3+} از محلول‌های آبی استفاده شده و جذب یون‌های فلزات فوق با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شده است. داده‌های تعادلی تجربی با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، سیپس، تمکین و ردلیچ-پترسون و داده‌های سینتیکی تجربی نیز با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش شدند. نتایج به دست آمده از برازش داده‌های تجربی نشان می‌دهد که ظرفیت جذب جاذب برای یون Cr^{3+} بسیار بیشتر از یون Ni^{2+} می‌باشد.

علاوه بر این تأثیر pH نیز بر فرآیند جذب یون‌های فلزی بررسی و معلوم شد که ظرفیت جذب برای یون‌های Ni^{2+} و Cr^{3+} به ترتیب در pH ۸ و ۴ بیشینه است. در بخش نظری این پایان‌نامه از روش محاسباتی DFT برای مطالعه جذب یون‌های فلزی Ni^{2+} و Cr^{3+} بر نانولوله کربنی تک لایه زیگزاگ (۵,۰) عامل‌دار با گروه‌های عاملی $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ استفاده شد. کمیت‌های انرژی جذب، شکاف انرژی، انتقال بار بین یون‌های جذب شونده و جاذب و نیز فاصله تعادلی کاتیون از جاذب محاسبه و مورد بحث قرار گرفته است. نتایج محاسبات نظری نشان می‌دهد که ساختار بهینه شده کاتیون فلزی-گروه عاملی برای هر دو کاتیون یکسان بوده و انرژی جذب Cr^{3+} بیشتر از Ni^{2+} می‌باشد که با نتایج تجربی همخوانی دارد.

کلمات کلیدی: ایزوترم جذب سطحی، نانولوله‌های کربنی چند دیواره و تک دیواره، نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده، یون‌های فلزات سنگین Ni^{2+} و Cr^{3+} ، اسپکترومتری، سینتیک جذب سطحی و روش DFT.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱	فصل اول (تئوری و پیشینه موضوع).....
۱-۱	۱-۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱-۱ آلاینده‌های زیست محیطی.....
۳	۱-۲-۱ فلزات سنگین.....
۵	۲-۲-۱ بررسی برخی از ویژگی‌های عناصر نیکل و کروم.....
۵	۱-۲-۲-۱ نیکل.....
۵	۲-۲-۲-۱ کروم.....
۶	۳-۱ انواع روش‌های حذف یون‌های فلزی.....
۷	۴-۱ جذب سطحی.....
۸	۵-۱ جذب سطحی تعادلی
۹	۱-۵-۱ ایزوترم جذب سطحی.....
۱۰	۱-۱-۵-۱ ایزوترم لانگمویر.....
۱۱	۲-۱-۵-۱ ایزوترم فروندلیچ.....
۱۲	۳-۱-۵-۱ ایزوترم تمکین.....
۱۲	۴-۱-۵-۱ ایزوترم لانگمویر-فروندلیچ (معادله سیپس).....
۱۳	۵-۱-۵-۱ ایزوترم ردلیچ-پترسون.....
۱۴	۶-۱ سینتیک جذب.....
۱۴	۱-۶-۱ معادله سرعت شبه مرتبه اول.....
۱۴	۲-۶-۱ معادله سرعت شبه مرتبه دوم.....
۱۶	۷-۱ نانولوله‌های کربنی به عنوان جاذب.....
۱۶	۸-۱ نانولوله‌های کربنی و عامل‌دار کردن آن‌ها.....
۱۷	۹-۱ اصلاح سطح نانولوله با گروه آمینی.....
۱۸	۱۰-۱ مروری بر بررسی‌های قبلی.....
۲۰	۱۱-۱ کاربرد شیمی محاسباتی در بررسی فرآیند حذف فلزات سنگین.....
۲۲	۱۲-۱ مروری بر بررسی‌های نظری.....
۲۴	فصل دوم (مواد و روش کار).....
۲۴	۱-۲-۱ مواد و دستگاه‌های آزمایشگاهی.....
۲۴	۱-۱-۲-۱ نانولوله کربنی چندلایه (MWCNT).....
۲۷	۲-۱-۲-۱ اسیدنیتریک غلیظ (HNO_3).....
۲۷	۳-۱-۲-۱ اتیلن‌دی‌آمین (EDA).....
۲۸	۴-۱-۲-۱ تیونیل کلراید ($SOCl_2$).....

۲۸.....	۵-۱-۲- تراهِیدرو فوران (THF).....
۲۸.....	۶-۱-۲- نیترات نیکل شش آبه $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$
۲۸.....	۷-۱-۲- نیترات کروم نه آبه $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$
۲۸.....	۸-۱-۲- اتانول.....
۲۹.....	۹-۱-۲- سانتریفوژ.....
۲۹.....	۱۰-۱-۲- pH سنج.....
۲۹.....	۱۱-۱-۲- دستگاه همزن.....
۲۹.....	۱۲-۱-۲- آون.....
۲۹.....	۱۳-۱-۲- اولتراسونیک.....
۲۹.....	۲-۲- سنتز نانولوله های کربنی چندلایه اصلاح شده با آمین.....
۳۰.....	۱-۲-۲- روش چند مرحله ای.....
۳۲.....	۲-۲-۲- روش تک مرحله ای.....
۳۲.....	۳-۲- تهیه جاذب مورد نظر.....
۳۳.....	۴-۲- تعیین غلظت یون های مجهول در محلول ها توسط دستگاه طیف سنج جذب اتمی.....
۳۴.....	۵-۲- دستگاه طیف سنج اتمی.....
۳۵.....	۶-۲- بخش نظری.....
۳۵.....	۱-۶-۲- نرم افزارها.....
۳۵.....	۱-۱-۶-۲- نرم افزار گوسین.....
۳۵.....	۲-۱-۶-۲- نرم افزار گوسویو.....
۳۶.....	۳-۱-۶-۲- نرم افزار نانو تیوب مدلر.....
۳۶.....	۴-۱-۶-۲- بهینه سازی ساختار هندسی.....
۳۸.....	فصل سوم (نتایج و بحث).....
۳۸.....	۱-۳- مقدمه.....
۳۹.....	۲-۳- تعیین خصوصیات جاذب با تکنیک FT-IR.....
۴۲.....	۳-۳- مطالعات جذب سطحی فلزات.....
۴۲.....	۱-۳-۳- نتایج آزمایش جذب سطحی تعادلی یون های فلزی Ni^{+2} و Cr^{+3} بر روی جاذب تهیه شده.....
۴۷.....	۲-۳-۳- نتایج آزمایش جذب سطحی سینتیکی یون های فلزی Ni^{+2} و Cr^{+3} بر روی جاذب تهیه شده.....
۵۰.....	۳-۳-۳- بررسی اثر pH بر روی جذب یون های فلزی.....
۵۳.....	۴-۳- انتخاب راهبرد محاسباتی.....
۵۸.....	۱-۴-۳- قرار دادن دو گروه عاملی بر روی نانولوله.....
۶۱.....	۲-۴-۳- جذب یون های نیکل و کروم بر روی نانولوله کربنی (۵,۰) عامل دار شده.....
۶۶.....	۵-۳- نتیجه گیری.....

فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

- جدول ۱-۱: مدل‌های ایزوترمی و معادله‌های خطی و غیر خطی آن‌ها..... ۱۳
- جدول ۱-۲: فرم خطی و غیر خطی معادلات سینتیک جذب سطح..... ۱۵
- جدول ۱-۳: معادلات غیرخطی ایزوترم‌های لنگمویر، فروندلیچ..... ۴۴
- جدول ۲-۳: مقادیر پارامترهای ایزوترم‌های مختلف برای جذب سطحی تعادلی Ni^{+2} و Cr^{+3} بر روی نانولوله عامل‌دار شده با گروه آمینی..... ۴۵
- جدول ۳-۳: مقادیر پارامترهای مختلف مدل‌های سینتیکی برای جذب سطحی سینتیکی Ni^{+2} و Cr^{+3} بر روی نانولوله عامل‌دار شده با گروه آمینی..... ۴۹
- جدول ۳-۴: خواص ساختاری نانولوله کربنی زیگزاگ (۵,۰) در حالت خالص و در حالت عامل‌دار شده..... ۵۵
- جدول ۳-۵: بار الکتریکی اتم‌های گروه عاملی و نزدیکترین اتم‌ها از نانولوله کربنی در SWCNT و e-SWCNT..... ۵۵
- جدول ۳-۶: مقایسه شکاف انرژی دو گونه SWCNT و e-SWCNT..... ۵۸
- جدول ۳-۷: خواص ساختاری نانولوله‌های کربنی در بردارنده دو گروه عاملی..... ۵۹
- جدول ۳-۸: بار الکتریکی اتم‌های نانولوله کربنی (۵,۰) عامل‌دار شده بعد از جذب گروه عاملی دوم..... ۶۰
- جدول ۳-۹: مقایسه شکاف انرژی نانولوله کربنی (۵,۰) عامل‌دار شده در حالت‌های OS و TS..... ۶۱
- جدول ۳-۱۰: انرژی جذب یون‌های فلزی بر روی نانولوله عامل‌دار شده..... ۶۳
- جدول ۳-۱۱: بار الکتریکی یون‌های فلزی، گروه عاملی و نزدیکترین اتم‌ها از نانولوله کربنی تک لایه قبل و بعد از جذب یون فلزی..... ۶۴
- جدول ۳-۱۲: متوسط فاصله اتم‌ها از یکدیگر قبل و بعد از جذب یون فلزی..... ۶۵
- جدول ۳-۱۳: مقادیر شکاف انرژی نانولوله کربنی عامل‌دار شده (۵,۰) بعد از جذب یون‌های فلزی..... ۶۶

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲۵	شکل ۲-۱: الگوی TEM مربوط به MWCNT
۲۵	شکل ۲-۲: الگوی SEM مربوط به MWCNT
۲۶	شکل ۲-۳: الگوی X-Ray مربوط به MWCNT
۲۶	شکل ۲-۴: الگوی رامان مربوط به MWCNT
۲۷	شکل ۲-۵: آنالیز وزن سنجی گرمایی مربوط به MWCNT
۳۱	شکل ۲-۶: اکسیداسیون نانولوله
۳۱	شکل ۲-۷: اصلاح نانولوله با گروه آمینی
۳۲	شکل ۲-۸: عامل‌دار کردن نانولوله به روش مستقیم
۳۴	شکل ۲-۹: نمودار استاندارد خطی Cr^{3+}
۳۴	شکل ۲-۱۰: نمودار استاندارد خطی Ni^{2+}
۳۹	شکل ۳-۱: طیف FT-IR نانولوله کربنی چند لایه
۴۰	شکل ۳-۲: طیف FT-IR نانولوله اکسید شده
۴۰	شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانولوله عامل‌دار شده با گروه عاملی آمین
۴۱	شکل ۳-۴: طیف FT-IR شیف بیس نانولوله عامل‌دار شده با گروه آمینی
۴۲	شکل ۳-۵: طیف FT-IR اورتو وینیل آلدهید
۴۳	شکل ۳-۶: نمودار داده‌های تجربی جذب سطحی تعادلی Cr^{3+} بر روی نانولوله عامل‌دار شده با گروه آمین
۴۴	شکل ۳-۷: نمودار داده‌های تجربی جذب سطحی تعادلی Ni^{2+} بر روی نانولوله عامل‌دار شده با گروه آمینی
۴۴	شکل ۳-۸: برازش داده‌های تجربی جذب سطحی تعادلی Cr^{3+} بر روی نانولوله عامل‌دار شده با ایزوترم ردلیچ پترسون
۴۶	شکل ۳-۹: برازش داده‌های تجربی جذب سطحی تعادلی Ni^{2+} بر روی نانولوله عامل‌دار شده با ایزوترم سیپس
۴۶	شکل ۳-۱۰: نمودار داده‌های تجربی جذب سطحی سینتیکی Cr^{3+} بر روی نانولوله عامل‌دار شده با گروه آمینی
۴۸	شکل ۳-۱۱: نمودار داده‌های تجربی جذب سطحی سینتیکی Ni^{2+} بر روی نانولوله عامل‌دار شده با گروه آمینی
۴۸	شکل ۳-۱۲: برازش داده‌های تجربی جذب سطحی سینتیکی Cr^{3+} بر روی نانولوله عامل‌دار شده با گروه آمینی با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۴۹	شکل ۳-۱۳: برازش داده‌های تجربی جذب سطحی سینتیکی Ni^{2+} بر روی نانولوله عامل‌دار شده با گروه آمینی با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۵۰	شکل ۳-۱۴: درصد حذف Cr^{3+} در pH مختلف
۵۱	شکل ۳-۱۵: درصد حذف Ni^{2+} در pH مختلف

- شکل ۳-۱۶: نانولوله کربنی زیگزاگ ($(5,0)$) دو و سه حلقه‌ای..... ۵۴
- شکل ۳-۱۷: ساختار هندسی بهینه شده e-SWCNT..... ۵۴
- شکل ۳-۱۸: بیرون زدگی اتم کربن C1..... ۵۶
- شکل ۳-۱۹: جذب دو گروه عاملی بر سطح نانولوله کربنی زیگزاگ ($(5,0)$)، (a) گروه‌های عاملی در یک طرف (OS) و (b) گروه‌های عاملی در دو طرف مقابل (TS)..... ۵۹
- شکل ۳-۲۰: موقعیت‌های مختلف گروه عاملی برای قرار گرفتن یون فلزی..... ۶۱
- شکل ۳-۲۱: ساختارهای هندسی بهینه شده کاتیون فلزی جذب شده بر روی نانولوله کربنی ($(5,0)$) عامل‌دار شده، (a) e-SWCNT-Ni²⁺ (b) e-SWCNT-Cr³⁺..... ۶۲

فصل اول

تئوری و پیشینه موضوع

۱-۱- مقدمه

فناوری نانو یکی از مدرن‌ترین فناوری‌های روز دنیاست و زمینه‌های گسترده‌ای از علوم مختلف را پوشش می‌دهد. قابلیت‌های ویژه این حوزه جدید، توجه بسیاری از علوم مختلف نظیر شیمی، فیزیک و مهندسی را به خود جلب نموده است. موضوع اصلی آن، مهار ماده یا دستگاه‌ها در ابعادی در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. اولین اشاره به نانو، قبل از آنکه به این نام شناخته شود، در سال ۱۹۵۹ انجام شد. واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریوتانیگوچی^۱ از دانشگاه توکیو در سال ۱۹۷۴ مطرح شد. او این واژه را برای توصیف مواد و وسایل دقیقی که دامنه ابعاد آن‌ها در حد نانومتر می‌باشد، به کار برد. فناوری نانو یک دانش بین رشته‌ای است و می‌تواند به عنوان ادامه دانش کنونی در ابعاد نانو و طرح‌ریزی آن بر یک مبنای جدید در نظر گرفته شود. مساحت سطح^۲ زیاد نانو ذرات باعث غلبه یافتن سهم رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره بر سهم اتم‌های درونی در خاصیت کلی ماده شده و این موضوع واکنش‌پذیری نانومواد را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱ و ۲].

هنگامی که مواد در مقیاس نانو مطالعه و بررسی می‌شوند، خواص فیزیکی و شیمیایی در مقایسه با حالتی که مطالعه، در سطح مولکولی یا در سطح توده انجام می‌شود کاملاً متفاوت است. چرا که در

^۱ Norio taniguchi

^۲ Surface area

قلمرو نانو استحکام، مقاومت خوردگی، نقطه ذوب، خصوصیات شیمیایی و حتی رنگ مواد با مقادیر آن‌ها خارج از این محدوده کاملاً متفاوت است [۳].

امروزه آلودگی‌های محیطی ناشی از فلزات سنگین و رنگ‌ها از صنایع مختلف از جمله آبکاری، رنگ‌آمیزی، نساجی، استخراج معادن و . . . به وفور دیده می‌شوند. بنابراین حذف آن‌ها از نمونه‌های آبی به ویژه از نقطه‌نظر زیست محیطی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. یکی از زمینه‌های کاربردی مهم و بارز فناوری نانو در رشته شیمی به کارگیری نانوساختارها در حذف و کاهش این آلاینده‌های زیست‌محیطی است. از جمله این نانوساختارها که در طی سال‌های اخیر با گسترش روزافزون کاربرد زیست‌محیطی، با مساحت سطح زیاد و روش‌های سنتزی آسان، در حذف این آلودگی‌ها در محیط‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند، نانوذرات مغناطیسی هستند. به عنوان مثال در سال ۲۰۱۱ محمودی و همکارانش توانستند با استفاده از نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با گروه‌های آمینی، رنگ‌های آنیونی را از محیط آبی در $\text{pH}=2$ حذف کنند [۴]. در سال ۲۰۰۷ یانتاسی^۱ و همکاران وی نانوذرات Fe_3O_4 عامل‌دار شده با گروه دی‌مرکاپتوسوکسینیک‌اسید (DMSA)^۲ را برای جذب عناصر جیوه، نقره، کادمیم، تالیم و سرب از آب‌های سطحی و آب دریا مورد استفاده قرار دادند [۵].

از جمله نانوساختارهای دیگری که امروزه کاربردهای گسترده‌ای برای حذف آلاینده‌ها پیدا کرده‌اند نانولوله‌های کربنی می‌باشند تا جایی که در سال‌های اخیر حتی برای حذف آلاینده‌های بیولوژیکی از جمله ویروس‌ها و باکتری‌ها نیز از نانولوله‌های کربنی استفاده می‌شود [۶].

به عنوان مثال کیو^۳ و همکارانش نانولوله‌های چند دیواره کربنی پر شده با نانوذرات مگهمیت^۴ را برای جذب و حذف آلاینده‌های رنگی متیلن بلو^۵ و نوترال رد^۶ از نمونه‌های آب مورد استفاده قرار دادند [۷].

¹ Yantasee

² Dimercaptosuccinic acid

³ Qu

⁴ Maghemite nanoparticles

⁵ Methylene blue

⁶ Neutral red

در سال ۲۰۰۸ چن و همکارانش جذب سطحی Ni(II) و Sr(II) توسط کامپوزیتی متشکل از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی و نانولوله‌های چند دیواره کربن را بررسی نمودند [۸].
در این تحقیق هدف حذف یون‌های فلزی به کمک نانولوله اصلاح شده با گروه آمینی می‌باشد.

۱-۲- آلاینده‌های زیست‌محیطی

آلاینده‌های زیست محیطی به دو دسته آلاینده‌های قابل تجزیه و غیرقابل تجزیه تقسیم می‌شوند. آلاینده‌های غیرقابل تجزیه نظیر ترکیبات و نمک‌های فلزات سنگین، ترکیبات شیمیایی فنولی با زنجیره بلند و آفت‌کش‌ها می‌باشند، که در محیط تجمع یافته و از طریق آب بر زنجیره غذایی و بیولوژیکی اثر می‌گذارند. این آلاینده‌ها ابتدا به ترتیب توسط فیتوپلانکتون‌ها^۱، باکتری‌ها، قارچ‌ها و ارگانسیم‌های کوچک دیگر جذب شده و بعد توسط موجودات بزرگتر خورده شده و وارد بدن انسان می‌گردند.

فلزات سنگین، دسته مهمی از آلاینده‌های غیرقابل تجزیه را تشکیل می‌دهند که روزانه به راحتی از طریق دود آگزوز خودروها و واحدهای صنعتی مختلف وارد محیط زیست شده و سلامت انسان‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. فلزات سنگین در اثر حل شدن در آب به راحتی اکسید می‌شوند و به صورت طبیعی از محیط زیست خارج نمی‌شوند از این رو حذف آن‌ها از اهمیت قابل توجهی برخوردار است، چون این مواد به‌طور گسترده در محیط زیست توزیع می‌شوند و سرانجام وارد چرخه غذایی می‌گردند [۹ و ۱۰].

۱-۲-۱- فلزات سنگین^۲

در جدول تناوبی به آن دسته از عناصر که دارای وزن اتمی بین $۲۰۰/۶ - ۶۳/۵$ و چگالی بیشتر از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب بوده و در درجه حرارت اتاق خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهند، فلز

^۱ Phytoplankton

^۲ Heavy metal

سنگین گفته می‌شود. فلزات سنگین شامل سرب، مس، جیوه، کادمیوم، نیکل، روی، کروم و . . . می‌باشند، که در همه آن‌ها اربیتال‌های تراز d کاملاً پر نشده‌است و همین امر موجب تشکیل کاتیون‌های فلزی سنگین می‌شود. این یون‌ها به خاطر داشتن توانایی تشکیل ترکیبات پیچیده نقش اساسی را در واکنش‌های بیوشیمیایی بر عهده دارند.

مباحث مرتبط با محیط‌زیست، بهداشت و سلامت انسان‌ها این‌گونه عناصر و بسیاری از ترکیبات آن‌ها را که اثرات سوء زیادی دارند از جمله سموم پرخطر معرفی می‌کند. وجود مقدار ناچیز برخی از این فلزات برای بدن ضروری است، اما ورود بیش از اندازه آن‌ها به بدن مسمومیت ایجاد می‌کند. این فلزات در بدن متابولیزه نشده و دفع نمی‌گردند و انباشته شدن آن‌ها در بافت‌های بدن انواع بیماری‌ها شامل عفونت‌های ویروسی، باکتریایی و قارچی را ایجاد می‌کنند. در برخی موارد این فلزات جایگزین دیگر املاح و مواد معدنی مورد نیاز بدن شده و در بافت‌های چربی و عضلات و استخوان‌ها و مفاصل رسوب می‌کنند [۱۱].

به طور کلی اختلالات عصبی، انواع سرطان‌ها، فقر مواد مغذی، اختلالات تنفسی، قلبی‌عروقی، آسیب به کبد، کلیه‌ها و مغز، آلرژی، آسم، عفونت‌های ویروسی مزمن، اختلال در عملکرد آنزیم‌ها، تغییر در سوخت و ساز، ناباروری، تضعیف سیستم ایمنی بدن، تخریب ژن‌ها، پیری زودرس، پوکی استخوان و در موارد حاد مرگ، از نتایج اثرات ورود فلزات سنگین به بدن انسان می‌باشند.

افزایش جمعیت شهرنشین و توسعه صنایع مختلف، از عوامل اصلی افزایش آلاینده‌ها به ویژه فلزات سنگین در آب آشامیدنی هستند. بنابراین حذف آن‌ها از نمونه‌های آبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۲].

۱-۲-۲- بررسی برخی از ویژگی‌های عناصر نیکل و کروم

۱-۲-۲-۱- نیکل^۱

یکی از رایج‌ترین فلزات سنگین موجود در محیط زیست نیکل می‌باشد که غلظت آن تابعی از سوخت‌های فسیلی ناشی از نیروگاه‌ها، معادن، پالایشگاه‌ها و سوزاندن موادزائد است. مقدار نیکل موجود در اتمسفر مناطق غیرشهری ۱-۲۰ نانوگرم در مترمکعب و در مناطق شهری حدود ۶۰-۱۰ نانوگرم در مترمکعب و در آب آشامیدنی و آب سطحی به ترتیب کمتر از ۲۰۰۰۰ نانوگرم در مترمکعب و ۲۰۰۰۰-۱۵۰۰۰ نانوگرم در مترمکعب می‌باشد [۱۲].

مقادیر کم نیکل برای تولید سلول‌های قرمزخون در بدن انسان لازم است. نیکل در کوتاه مدت مشکلی ایجاد نمی‌کند اما در طولانی مدت باعث کاهش وزن بدن، صدمات قلبی و کبدی و ایجاد حساسیت می‌شود. بیشترین غلظت نیکل در استخوان، ریه، کبد و کلیه دیده می‌شود.

مکانیسم اثر این عنصر از طریق ایجاد اتصالات غیربرگشتی با ماکرومولکول‌های ضروری و حیاتی بدن می‌باشد و به همین علت موجب اختلال در فعالیت بیولوژیکی سلول‌ها می‌گردد.

سازمان حفاظت محیط زیست (EPA)^۲ حداکثر غلظت مجاز نیکل را ۲۰ نانوگرم در روز و حداکثر میزان قابل تحمل روزانه را ۱/۲ میلی‌گرم در یک انسان ۶۰ کیلوگرمی پیشنهاد کرده است [۱۳].

۱-۲-۲-۲- کروم^۳

کروم به شکل‌های مختلفی در محیط وجود دارد و تأثیر آن‌ها بر ارگان‌های موجودات زنده متفاوت می‌باشد. شکل‌های اکسیداسیون کروم به صورت ۳، ۴ و ۵ می‌باشند و از طریق فرآیندهای طبیعی و فعالیت‌های انسانی وارد هوا، آب و خاک می‌شوند. عمده‌ترین فعالیت‌های انسانی که باعث افزایش غلظت کروم ۳ می‌شود، کارخانه‌های تولید فولاد، چرم و نساجی‌ها هستند و مهم‌ترین فعالیت‌های انسانی که سبب افزایش غلظت کروم ۵ می‌گردند، کارخانه‌های شیمیایی، چرم و نساجی،

^۱ Nickel

^۲ Enviromental protection agency

^۳ Chromium

آبکاری و نقاشی می‌باشند. موارد کاربرد کروم ۴ غالباً در صنعت است. تمام این فعالیت‌ها باعث افزایش غلظت کروم در آب می‌شود.

بخش عمده کروم موجود در آب، جذب رسوبات شده و به صورت غیرمتحرک در می‌آید و فقط مقدار اندکی از کروم داخل آب حل می‌شود. این در حالی است که کروم ۴ برای ارگانسیم‌ها بسیار سمی بوده سبب تغییر ژنتیکی و ایجاد سرطان در فرد می‌شود. کروم ۳ یکی از مهم‌ترین اشکال کروم به حساب می‌آید و اگر میزان غلظت کروم ۳ از حد مجاز تجاوز کند، اثرات منفی به دنبال دارد. اگر غلظت کروم، به دلیل تولیدات فلزی در آب‌های سطحی افزایش یابد، در جانوران باعث ایجاد مشکلات تنفسی، پایین آمدن مقاومت بدن در برابر بیماری‌ها، و تشکیل تومور می‌گردد [۱۲].

۱-۳- انواع روش‌های حذف یون‌های فلزی

تاکنون روش‌های متعددی جهت حذف، استخراج، جداسازی و پیش تغلیظ یون‌های فلزی به کار برده شده که شامل روش‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی می‌باشد.

۱- روش‌های شیمیایی: شامل رسوب‌دهی شیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی و اکسیداسیون و احیا می‌باشد.

۲- روش‌های فیزیکی: این روش‌ها شامل جذب سطحی^۱ و جداسازی غشایی (اسمز معکوس^۲، اولترافیلتراسیون^۳، الکترودیالیز^۴، نانوفیلتراسیون^۵ و میکروفیلتراسیون^۶) می‌باشد.

۳- روش‌های بیولوژیکی: در صورتی که غلظت فلزات سنگین در حد ایجاد سمیت در میکروارگانسیم‌ها نباشد، روش‌های متداول تصفیه بیولوژیکی مانند لجن فعال، صافی چکنده،

¹ Adsorption

² Reverse osmosis

³ Ultrafiltration

⁴ Electrodialysis

⁵ Nanofiltration

⁶ Microfiltration

دیسک‌های گردان بیولوژیکی و برکه تثبیت قادرند مقادیر جزئی آن‌ها را حذف کنند. در غیر این صورت، محیط‌های آلوده باید قبل از تصفیه بیولوژیک به طریق شیمیایی تصفیه شوند [۱۴ و ۱۵]. از بین این روش‌ها جذب سطحی به علت سادگی و قیمت ارزان خیلی رایج است.

۱-۴- جذب سطحی

جذب سطحی فرآیندی است که در آن اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در یک سیال (جذب شونده)^۱ به صورت تک لایه یا چند لایه بر روی یک سطح جامد (جاذب)^۲ قرار می‌گیرند. سیال می‌تواند گاز یا مایع باشد، اما جذب سطحی در مرز بین دو فاز مایع و جامد^۳ به میزان بیشتری مورد توجه است. نیروهای موجود در شبکه یک جسم جامد آن را به صورت بهم پیوسته نگه می‌دارد، اما نامتوازن و غیراشباع بودن این نیروها در سطح جامد تمایل آن را برای جذب مولکول‌ها و یون‌های سایر مواد افزایش می‌دهد.

واژه جذب سطحی، برای تشریح این حقیقت به کار می‌رود که غلظت مولکول‌های جذب شده در سطح تماس جامد بیشتر از فاز گاز یا محلول است. در فرآیند جذب سطحی نیروهای مختلفی اعم از فیزیکی و شیمیایی مؤثرند و مقدار آن بستگی به طبیعت ماده جذب شده و جسم جاذب دارد. بر اساس ماهیت نیروهای بین مولکول‌های جاذب و جذب شونده دو مکانیسم اصلی برای جذب سطحی وجود دارد.

۱- جذب سطحی فیزیکی^۴:

در این نوع جذب برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده ضعیف بوده و ناشی از ممان دوقطبی دائمی و ممان دوقطبی القایی یا لحظه‌ای (نیروهای لاندون) می‌باشد. از طرفی چون تبادل الکترون

¹ Adsorbate

² Adsorbent

³ Solid-liquid interface

⁴ Physisorption