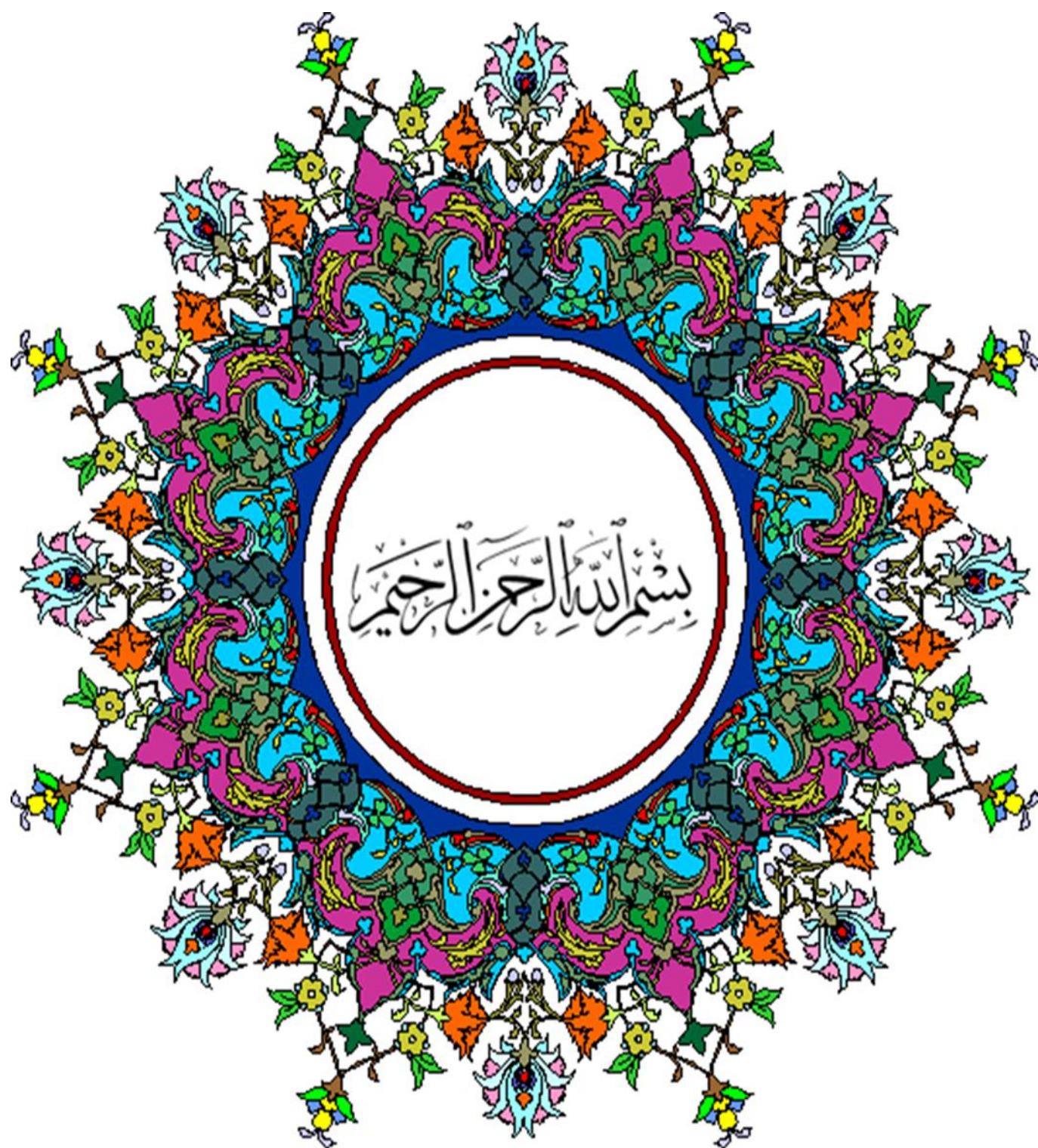






شناسایی فلزات سنگین و حذف آن‌ها از محیط آبی با استفاده از روش

ستونی (پیوسته)

مجری پروژه

دکتر منصور انبیاء

استاد شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

• مقدمه

در دسترس بودن آب عاری از هرگونه آلاینده برای پایداری حیات روی زمین بسیار حائز اهمیت است. کیفیت آب به طور چشمگیری تحت تأثیر انتشار آلاینده‌های انسانی و طبیعی در محیط‌های آبی قرار می‌گیرد. این امر عمدتاً از افزایش جمعیت، شهرنشینی و رشد سریع صنعتی ناشی می‌شود. از این رو، به شکل فزاینده‌ای نیاز به آب شیرین برای فرایندهای مختلف خانگی و صنعتی افزایش یافته است. امروزه علاوه بر آلودگی میکروبی، آلودگی‌های شیمیایی و بیولوژیکی نیز یکی از مسائل مهم در بحث بهداشت آب می‌باشد. با توجه به ماهیت و منشأ ورود آلاینده ها، آب‌های سطحی و زیر زمینی هر دو در معرض آلاینده‌های مختلف قرار دارند. در این میان آلودگی ناشی از فلزات سنگین از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که با گسترش شهرنشینی، توسعه صنعت و کاهش منابع آبی به مشکل جهانی تبدیل شده است. شناسایی، تعیین غلظت و حذف فلزات سنگین در محیط‌های آبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از جمله تکنیک‌های مختلفی که برای شناسایی فلزات سنگین (آرسنیک و کادمیوم) استفاده می‌شوند، می‌توان به ولت سنجی، اسپکترومتری جذبی اتمی، اسپکتروسکوپی جرمی پلاسما و اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه ایکس اشاره کرد. با اینکه این روش‌ها حساسیت مناسبی نسبت به حضور فلزات سنگین دارند، معمولاً نیازمند ابزارهای دقیق و اپراتورهای آموزش دیده هستند. همچنین "پایش به صورت لحظه به لحظه" و "در موقعیت مناسب" با استفاده از این روش‌ها به سختی قابل دستیابی است. طراحی و ساخت حسگری که در عین داشتن حساسیت بالا برای آلودگی‌های فلزات سنگین دارای مزیت‌هایی نظیر به صرفه بودن و قابل حمل بودن باشد، گسترش کاربردهای آن را در پی خواهد داشت و می‌توان در مکان‌های فاقد امکانات آزمایشگاهی از آن استفاده کرد. به دلیل ویژگی‌هایی نظیر حلالیت آبی مناسب، سمیت کم و زیست سازگاری، خواص فیزیکی شیمیایی منحصربه فرد، بازده کوانتومی بالا و پایداری نوری زیاد، نقاط کوانتومی کربن برای کاربردهای شناسایی به خصوص برای تشخیص فلزات سنگین در غلظت‌های کم مورد توجه قرار گرفته‌اند. به منظور حذف فلزات سنگین از روش‌های مختلفی نظیر رسوب‌دهی شیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی، حذف زیستی، الکتروشیمیایی، جذب سطحی و فرایندهای غشایی استفاده می‌شود. در مقایسه با سایر روش‌ها، تکنیک جذب

سطحی دارای مزایای منحصربه فردی مانند انعطاف پذیری در طراحی، مقرون به صرفه بودن، سادگی فرایند، کارایی بالا و بازیابی مجدد می باشد. زئولیت ها و کربن فعال با توجه به ویژگی های مانند مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، در دسترس بودن مواد اولیه جهت تهیه، کارایی بالا در حذف انواع آلاینده ها، جاذب های مناسبی به منظور حذف فلزات سنگین از محیط آبی می باشند. از این رو، تهیه ی کامپوزیتی از زئولیت و کربن فعال با توجه به ویژگی های قابل توجه این مواد می تواند کارایی حذف فلزات سنگین را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد و عملکرد حذف فلزات سنگین از محیط آبی را بهبود ببخشد.

• سنتز نقاط کوانتومی

• سنتز نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با سولفور و نیتروژن

برای سنتز این نقاط کوانتومی کربن از دو پیش ساز سیتریک اسید و تیواوره استفاده شد. ابتدا ۱۵۴ گرم سیتریک اسید و ۱۲۱ گرم تیواوره به ۴۰ میلی لیتر الکل خالص اضافه شد. برای حل شدن و یکدست شدن مخلوط فوق به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس این محلول به اتوکلاو^۱ ۲۰۰ میلی لیتری منتقل گردید. برای انجام ادامه فرایند، اتوکلاو در درون آون قرار گرفت (آون بر روی ۱۸۰ درجه سانتی گراد تنظیم شده بود). پس از ۱۰ ساعت اتوکلاو از آون خارج شده و در دمای محیط قرار گرفت تا خنک شود. پس از خنک شدن اتوکلاو، برای خالص سازی و جدا شدن ذرات بزرگ محلول قهوه ای رنگ حاوی نقاط کوانتومی کربن از فالكون استفاده و سپس فالكون به درون سانتریفیوژ (۱۲۰۰۰ دور به مدت ۲۰ دقیقه) منتقل شد تا ناخالصی های با اندازه های بزرگ از محلول نقاط کوانتومی جدا گردد. برای انجام ادامه فرایند خالص سازی، مخلوط قهوه ای رنگ بدست آمده از یک فیلتر سر سرنگی (۰.۲۲ میکرومتر) عبور داده شد. با توجه به اینکه فرایند هیدروترمال بود، احتمال اینکه مقداری از پیش ماده ها واکنش نداده باشند، وجود دارد. از این رو، مخلوط قهوه ای رنگ به درون کیسه دیالیز (۱۰۰۰ دالتون) منتقل و به مدت ۴۸ ساعت دیالیز شد و آب ظرف دیالیز هر ۶ ساعت

¹ Autoclave

تعویض گردید. سپس برای انجام مراحل بعد محلول نقاط کوانتومی به آون خلأ (با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و زمان ۱۲ ساعت) منتقل گردید.

• سنتز نانو صفحات منگنز دی اکسید

برای این منظور ابتدا ۰٫۱۴۵ گرم سدیم دودسیل سولفات در ۵ میلی لیتر آب حل شد (غلظت ۰٫۱ مولار). سپس، مقدار ۲۵۰ میکرولیتر اسید سولفوریک (غلظت ۰٫۱ مولار) به محلول فوق اضافه گردید. سپس، محلول به یک فلاسک ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و مقدار ۴۵ میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه شد. برای انجام واکنش فلاسک ته گرد به درون حمام روغن با دمای ۹۰ درجه سانتی گراد منتقل گردید. برای جلوگیری از تبخیر آب، فلاسک ته گرد به مبرد (کندانسور) وصل شد. به منظور انجام واکنش لازم است محلول فوق به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه قرار می‌گرفت (محلول با سرعت ۳۰۰ rpm همزده شد). در مرحله بعد، مقدار ۵۰۰ میکرولیتر پتاسیم پرمنگنات (غلظت ۰٫۰۵ مولار) به محلول فوق در همان شرایط قبلی اضافه شد. پس از یک ساعت واکنش انجام شده و نانوصفات قهوه‌ای رنگ منگنز دی اکسید تشکیل شده دیده می‌شد. مخلوط تشکیل شده در دمای اتاق قرار گرفت و پس از خنک شدن چندین بار با دستگاه سانتریفیوژ جداسازی شد. رسوب قهوه‌ای رنگ نانوصفات منگنز دی اکسید با استفاده از محلول ۵۰ درصد آب و الکل شستشو داده شد. سپس برای انجام مراحل بعدی تحت فریزدرایر^۱ (خشک کن انجمادی) قرار گرفت.

¹ Freeze-drying

- آماده سازی حسگر نقاط کوانتومی کربن کامپوزیت شده با نانوصفحات منگنز دی اکسید

برای آماده سازی حسگر ابتدا محلول‌هایی با مقدار ثابت غلظت از نقاط کوانتومی تهیه و با نسبت‌های مختلف از نانو صفحات منگنز دی اکسید مخلوط شد و به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس محلول حسگر به مدت ۱۰ دقیقه در حالت انکوبه قرار گرفت.

- سنتز نقاط کوانتومی کربن آلائیده شده با نیتروژن

به این منظور ابتدا ۱٫۹۲ گرم (۰٫۱ مول) سیتریک اسید با ۵ میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط و تا حل شدن کامل همزده شد. سپس، مقدار ۷۰۰ ر میکرولیتر اتیلن دی آمین به مخروط فوق اضافه شده و سپس محلول فوق به درون یک اتوکلاو ۲۰ میلی لیتری منتقل شد. برای انجام ادامه فرایند، اتوکلاو در درون آون قرار گرفت (آون بر روی ۱۸۰ درجه سانتی گراد تنظیم شده بود). پس از ۴ ساعت اتوکلاو از آون خارج شده و در دمای محیط قرار گرفت تا خنک شود. پس از خنک شدن اتوکلاو محلول قهوه‌ای رنگ حاوی نقاط کوانتومی کربن برای خالص سازی و جدا شدن ذرات بزرگ ابتدا به فالكون منتقل شد. سپس فالكون به درون سانتریفیوژ (۱۰۰۰۰ دور به مدت ۱۰ دقیقه) منتقل گردید. مخلوط قهوه‌ای رنگ برای انجام ادامه فرایند خالص سازی از یک فیلتر سر سرنگی (۰٫۲۲ میکرومتر) عبور داده شد. با توجه به اینکه فرایند هیدروترمال بود، احتمال اینکه مقداری از پیش ماده‌ها واکنش نداده باشند وجود دارد. مخلوط قهوه‌ای رنگ به درون کیسه دیالیز (۱۰۰۰ دالتون) منتقل و به مدت ۴۸ ساعت دیالیز شد. آب ظرف دیالیز هر ۶ ساعت تعویض گردید. حسگر برای انجام فرایند آنالیز و شناسایی آماده شده است.

- سنتز جاذب

- تهیه کربن فعال

پوست گردو به منظور جداسازی ناخالصی‌ها چندین بار با آب مقطر شسته شد. سپس، با استفاده از بالمیل به پودری با اندازه ذرات ۲۵۰-۳۵۰ nm تبدیل گردید. به منظور تهیه کربن فعال، ۵ گرم پوست گردو آسیاب شده

با ۴۰ میلی لیتر از محلول $ZnCl_2$ با نسبت وزنی ۱:۱ مخلوط شده و به مدت ۶ ساعت تحت چرخش قرار گرفت. مخلوط بدست آمده در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای $100^\circ C$ خشک شد. ماده جامد در کوره تحت جریان نیتروژن (سرعت جریان 10 Nl/h) در دمای $700^\circ C$ به مدت ۳ ساعت قرار گرفت. شیب دمای در کوره نیتروژن، $5^\circ C/\text{min}$ بود. کربن فعال بدست آمده با استفاده از محلول 0.5 M HCl به منظور حذف $ZnCl_2$ باقی مانده شستشو داده شد. همچنین، نمونه چندین بار با آب مقطر شسته شده تا pH آن به حالت خنثی برسد و در نهایت به منظور خشک شدن در آون معمولی قرار گرفت.

• سنتز زئولیت Y

زئولیت Y با روش هیدروترمال تهیه گردید. از فرمول مولی $4\text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 8\text{Na}_2\text{O} : 240\text{ H}_2\text{O}$ برای تهیه این ماده استفاده گردید. ابتدا 13.81 گرم از NaOH در 130 میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس، 5.4 گرم سدیم آلومینات به محلول اضافه گردید. پس از شفاف شدن محلول، $91\text{ و }18\text{ میلی لیتر}$ سدیم سیلیکات به صورت قطره قطره به آن اضافه شده و مخلوط بدست آمده به مدت 12 ساعت در دمای محیط تحت چرخش قرار گرفت. در ادامه، مخلوط به درون اتوکلاو 200 میلی لیتری منتقل شده و به منظور کریستالیزاسیون به مدت 11 ساعت در دمای $80^\circ C$ درون آون قرار داده شد. پس از شستشو و خشک شدن در دمای $70^\circ C$ ، نمونه بدست آمد.

• سنتز کامپوزیت زئولیت Y- کربن فعال

کامپوزیت زئولیت Y- کربن فعال از طریق اضافه کردن مستقیم کربن فعال در حین سنتز زئولیت بدست آمد. مراحل سنتز کامپوزیت همانند سنتز زئولیت Y است با این تفاوت که پس از تشکیل ژل در حین سنتز زئولیت، کربن فعال تهیه شده از پوست گردو به آن اضافه گردید. مخلوط تهیه شده به مدت 12 ساعت روی هیتر با استفاده از همزن مغناطیسی چرخید. پس از کریستالیزاسیون، شستشو و خشک شدن، کامپوزیت تهیه شد. در تهیه کامپوزیت از کربن فعال به میزان 40% استفاده شد.

• نتایج حاصل از آزمون‌های تعیین ساختار حسگر و جاذب

در این پروژه، از تجهیزات مختلفی به منظور شناسایی ساختار حسگر و جاذب‌ها بهره گرفته شد و کلیه نتایج تجربی حاصل از آزمون‌های تعیین ساختار نشان داد که نمونه‌ها به طور موفقیت آمیز تهیه شده‌اند. مشخصات هر یک از تجهیزات مختلف به منظور شناسایی ساختاری ترکیبات سنتز شده مطابق جدول (۱) می‌باشد.

جدول (۱) تجهیزات به کار رفته جهت شناسایی ساختار ترکیبات سنتز شده

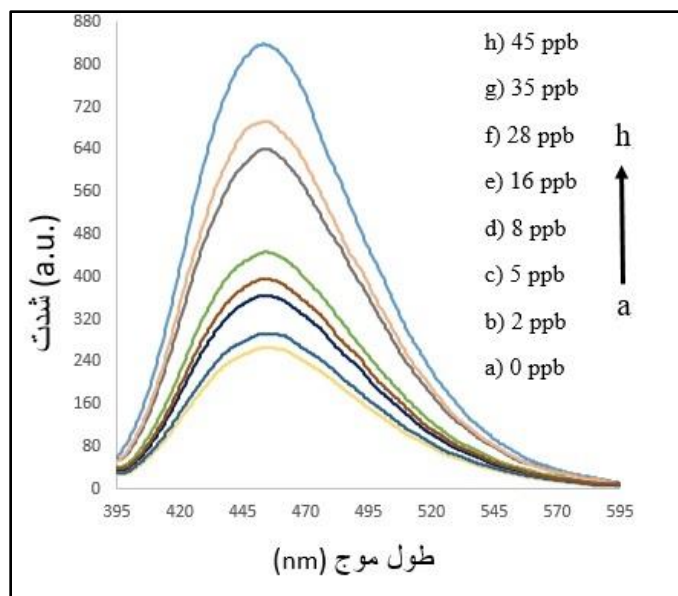
نام دستگاه	مدل
میکروسکوپ الکترونی روبشی	Philips XL30
طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس	VEGA III
طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه	SHIMADZU 8400S
پراش اشعه ایکس	PHILIPS 1830
جذب و واجذب نیتروژن	ASAP 2010 micromeritics
طیف سنجی ماوراء بنفش - مرئی	UV-2550 SHIMADZU

• نتایج تجربی

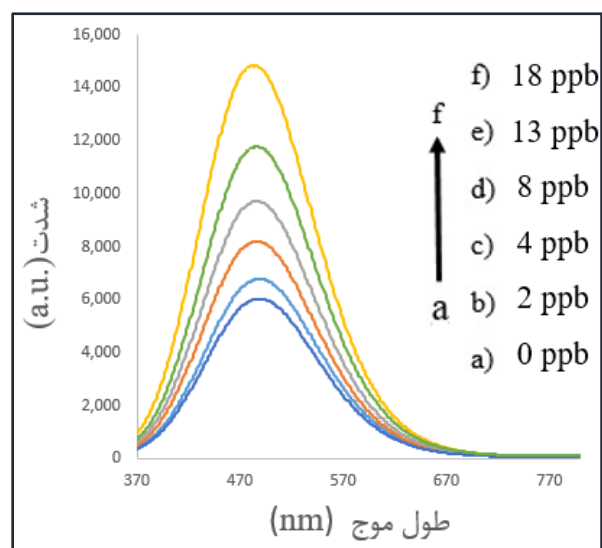
در این پروژه از نقاط کوانتومی کربن آلائیده شده با نیتروژن و سولفور و کامپوزیت شده با نام صفحات منگنز دی اکسید به عنوان حسگر برای شناسایی یون آرسنیک در محیط‌های آبی استفاده شد و با توجه به بهینه‌سازی‌های صورت گرفته pH مناسب برای شناسایی آرسنیک $pH=6.5$ و زمان حسگری ۱۰ دقیقه به دست آمد. گستره

خطی حسگر بین ۲-۴۵ ppb بود و حد تشخیص ۱۰۳ ppb محاسبه گردید. حسگر از تکرارپذیری، تکثیرپذیری و گزینش پذیری مناسبی برخوردار است.

سیگنال پاسخ حسگر برای شناسایی آرسنیک به صورت افزایش شدت فلورسانس بود. نانوصفحات منگنز دی اکسید ابتدا باعث خاموشی فلورسانس نقاط کوانتومی کربن گردیدند که این خاموشی با توجه به داده‌های بدست آمده نشأت گرفته از دو نوع مکانیسم خاموشی اثر فیلتر داخلی و مکانیسم خاموشی فورستر بوده است. دلیل روشن شدن دوباره نقاط کوانتومی را می‌توان به واکنش اکسایش- کاهش بین نانوصفحات منگنز دی اکسید و یون آرسنیک نسبت داد. از نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن به عنوان حسگر برای شناسایی یون کادمیوم در محیط‌های آبی استفاده شد و با توجه به بهینه‌سازی‌های صورت گرفته pH مناسب برای شناسایی کادمیوم $pH=6.5$ و زمان حسگری ۷ دقیقه به دست آمد. گستره خطی حسگر بین ۲-۱۸ ppb بود و حد تشخیص ۰.۶۱ ppb محاسبه گردید. حسگر از تکرارپذیری، تکثیرپذیری و گزینش پذیری مناسبی برخوردار است. سیگنال پاسخ حسگر برای شناسایی کادمیوم به صورت افزایش شدت فلورسانس بود. دلیل روشن شدن و افزایش فلورسانس واکنش بین یون کادمیوم و گروه‌های نیتروژن موجود در سطح نقاط کوانتومی کربن است. مکانیسم فلورسانس افزایش یافته‌ی کیلاسیون منجر به افزایش فلورسانس می‌گردد. از مزایای حسگرهای سنتز شده می‌توان به هزینه بری پایین این حسگرها، در دسترس بودن پیش سازهای استفاده شده، حساسیت و گزینش پذیری خوب حسگرها، گستره خطی و حد تشخیص مناسب، کاربردی بودن حسگرها در امر شناسایی یون‌های آرسنیک و کادمیوم در محیط‌های آبی و زمان پاسخ دهی مناسب اشاره کرد.



شکل (۱) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور غظت‌های مختلف یون آرسنیک



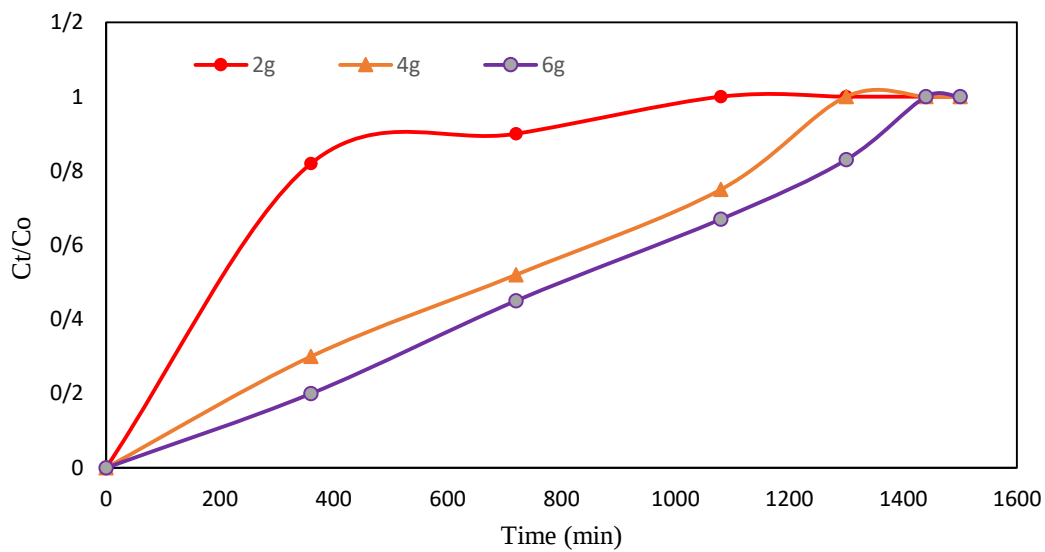
شکل (۲) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور غظت‌های مختلف یون کادمیوم

فرایند جذب سطحی مناسب‌ترین روش برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی می‌باشد. این روش به دلیل مصرف انرژی کم، بازدهی بالا، قابلیت احیاءپذیری و هزینه عملیاتی پایین در مقایسه با دیگر روش‌ها مورد توجه است. ژئولیت‌ها به عنوان جاذب‌های پرکاربرد در صنایع مختلف دارای مزایایی چون ساختار متخلخل، مساحت سطح

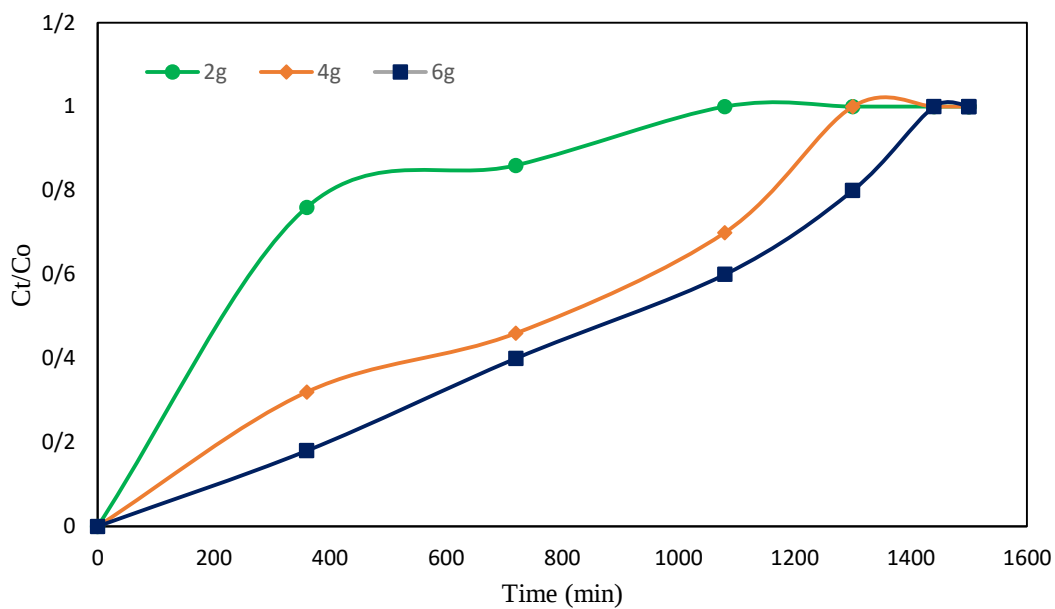
بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، غیر سمی و همچنین از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشند. بنابراین به عنوان یک ماده مناسب در حذف فلزات سنگین می‌توان از آن‌ها استفاده نمود. مهم‌ترین مشخصه‌های کربن فعال که باعث کاربرد گسترده آن شده است، شامل مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، مساحت سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل، ظرفیت جذب بالا، قابلیت اصلاح آن با ترکیبات مختلف، کارایی بالا در حذف انواع آلاینده‌ها از محیط آبی می‌باشد. استفاده از کامپوزیت زئولیت- کربن فعال موجب افزایش مساحت سطح و در نتیجه افزایش کارایی جاذب در حذف فلزات کادمیوم و آرسنیک از محیط آبی می‌شود. در این طرح، کامپوزیت زئولیت Y-کربن فعال با استفاده از دو پیش‌ماده کربن فعال و زئولیت Y تحت شرایط هیدروترمال سنتز گردید.

پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب یون‌های آلاینده از قبیل زمان، pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه محلول مورد مطالعه قرار گرفتند. میزان کارایی جذب فلزات با استفاده از جاذب در محلولی با غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های آرسنیک و کادمیوم بررسی شد و در نهایت مشخص گردید که جاذب مورد نظر توانسته است که آرسنیک و کادمیوم را به میزان قابل توجهی از محیط آبی حذف کند. به منظور بررسی نتایج حاصل از فرایند جذب، مدل‌های جذبی لانگمویر و فرنللیچ مورد استفاده قرار گرفتند. ضرایب همبستگی نشان دادند که جذب بر روی کامپوزیت برای آرسنیک و کادمیوم با ایزوترم لانگمویر مطابقت بیشتری داشته است. همچنین داده‌های آزمایش با استفاده از مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت و معادله‌ی شبه مرتبه دوم، همبستگی بهتری با داده‌های جذب داشت. قابلیت استفاده مجدد کامپوزیت زئولیت Y- کربن فعال با تکرار آزمایش‌های جذب-واجذب در ۵ چرخه متوالی با استفاده از ۰.۱M HCl برای کادمیوم و ۰.۱M NaOH برای آرسنیک به عنوان عامل واجذب مورد بررسی قرار گرفتند. راندمان حذف آرسنیک و کادمیوم پس از ۵ چرخه به میزان کمی کاهش یافته است که این امر نشان‌دهنده قابلیت استفاده مجدد و پایداری عالی جاذب سنتز شده می‌باشد.

حذف ترکیبات آرسنیک و کادمیوم در سیستم پیوسته و با توجه به شرایط بهینه به دست آمده از سیستم بچ مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایشات حذف آرسنیک و کادمیوم در غلظت ورودی $100 \mu\text{g/L}$ همراه با سرعت جریان ۳ میلی لیتر بر دقیقه در دوزهای جاذب مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر مختلف کامپوزیت زئولیت Y-کربن فعال مورد استفاده برای ستون جذب، ۲، ۴ و ۶ گرم بود تا ارتفاع بستر ۱۰، ۲۰ و ۳۰ سانتی متر را ایجاد کند. از شکل‌های (۳) و (۴) می‌توان مشاهده کرد که که راندمان حذف با افزایش دوز جاذب برای هر دو فلز آرسنیک و کادمیوم افزایش یافته است. با افزایش دوز جاذب، ارتفاع بستر افزایش می‌یابد، فلزات زمان بیشتری برای تماس با جاذب دارند که منجر به افزایش راندمان حذف آرسنیک و کادمیوم در ستون می‌شود. به طوری کلی می‌توان نتیجه گرفت که نتایج به دست آمده از آزمایش‌های مربوط به سیستم پیوسته نشان داد که کامپوزیت زئولیت Y-کربن فعال عملکرد بسیار خوبی در حذف فلزات سنگین داشته به طوری که با افزایش ارتفاع ستون کارایی حذف افزایش یافته است.



شکل (۳) اثر دوز جاذب بر حذف آرسنیک در سیستم پیوسته



شکل (۴) اثر دوز جاذب بر حذف کادمیوم در سیستم پیوسته