

بررسی حذف بی فنیل های پلی کلرینه با استفاده از نانولوله کربن تک جداره (۱۴، ۰)

عباس خدابخشی^{۱*}، علی کاظمی بابا حیدری^۲، سید اسماعیل موسوی^۳

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرکرد، شهرکرد،

ایران؛ ^۳دانشجو، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران.

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۳

تاریخ دریافت: ۹۴/۴/۱۰

چکیده:

زمینه و هدف: ظرفیت گرمایی بالا و واکنش پذیری ضعیف بی فنیل های پلی کلرینه باعث شده بقایای آن ها از چند دهه قبل در محیط حضور داشته و با تجمع در بافت جانوران موجب ایجاد جهش های ژنتیکی شده و مواجهه با آن ها روند ابتلا به بیماری های مزمن را سرعت بخشد. طی سالیان اخیر حذف آلاینده مذکور از اکوسیستم های طبیعی به یکی از دغدغه های زیست محیطی تبدیل شده است. هدف این مطالعه بررسی قابلیت نوع خاصی از نانولوله های کربنی جهت حذف و شناسایی یکی از گونه های خطرناک PCBs می باشد.

روش بررسی: تحقیق پیش رو با استفاده از مدل سازی به روش نانوتکنولوژی محاسباتی، امکان حذف این ترکیبات را مورد کنکاش قرار دهد. بدین منظور، این مطالعه نظری با استفاده از روش های نیمه تجربی و MNDO، جذب و تجزیه PCB-153 را در برهمکنش با دیواره نانولوله کربن تک جداره زیگزاگ (۱۴، ۰) طی دو فرآیند ۶ مرحله ای شبیه سازی و محاسبه نموده است. ۶ مرحله اول شامل تجزیه آلاینده به گونه حد واسط (۲۰۱ و ۲- تری کلروبنزن) و ۶ مرحله دوم دربردارنده محاسبات مربوط به شکست حد واسط به محصولات نهایی (۲۰۱- دی کلروپروپان و ۱- کلروپروپان) می باشد.

یافته ها: طی دو برهمکنش مورد بررسی شده، انرژی کل، انرژی آزاد گیبس، انرژی بستگی و آنتالپی در حالت گذار کاهش قابل توجهی را نشان می دهند. علاوه بر این پارامترهای انرژی هسته ای و ممان دوقطبی در فازگذار نمایانگر افزایش معنی داری در مقادیر خود هستند. همچنین رسانایی نانولوله هنگام جذب و تجزیه آلاینده و حد واسط به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد.

نتیجه گیری: پارامترهای ترمودینامیک به دست آمده از برهمکنش مذکور حاکی از آن است که واکنش جذب شیمیایی PCB-153 و حذف آن با استفاده از نانولوله کربنی مورد بررسی به طور خودبخودی انجام پذیر است و این نانولوله زیگزاگ می تواند ابزار مناسبی جهت ردیابی و تجزیه ی آلاینده مذکور باشد.

واژه های کلیدی: نانولوله کربنی تک جداره، بی فنیل های پلی کلرینه، روش نیمه تجربی، تئوری تابع چگالی.

مقدمه:

که بر اساس تعداد و جایگاه اتم های کلر دارای ۲۰۹ عضو می باشند. استخلاف های کلر بر حلقه های بی فنیل تعیین کننده میزان سمیت می باشند، به گونه ای که هر چه تعداد اتم های کلر بیشتر و جایگاه های پارا و متا بیشتر اشغال

بی فنیل های پلی کلرینه شده با حلقه های بی فنیل (Poly Chlorinated Biphenyls=PCBs) یک خانواده از ترکیبات سمی و خطرناک برای موجودات و محیط زیست به شمار می آیند. این ترکیبات دارای ۱ تا ۱۰ اتم کلر بوده

*نویسنده مسئول: شهرکرد- دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد- گروه مهندسی بهداشت محیط- تلفن: ۰۹۱۳۳۸۳۲۷۱۷

Email: khodabakhshi16@gmail.com

شده باشند، ترکیب خطرناک تر خواهد بود (۱). به دلیل ویژگی های منحصر به فردی چون ظرفیت حرارتی بالا، این ترکیبات به عنوان روان کننده های هیدرولیکی و کاهنده های حرارتی در صنایع مختلف به ویژه صنایع الکترونیک استفاده می شوند. لازم به ذکر است که PCBs آب گریز بوده و این خاصیت موجب تجمع بیولوژیکی آن ها در بدن موجودات زنده می گردد (۲،۳).

هر چند که با کشف خاصیت بیماری زایی PCBs تولید و مصرف آن ها از اواخر دهه ۸۰ میلادی در بسیاری از کشورها متوقف شد؛ اما به دلیل راهیابی این ترکیبات از کارخانجات تولیدکننده و صنایع مصرف کننده به محیط زیست و از طرف دیگر زیست تجزیه پذیری محدود، این مواد مقاوم همچنان در محیط زیست علی الخصوص در محیطی های آبی و خاک وجود داشته و تجمع شده اند (۳). بسته به نوع PCB، جذب بر روی ذرات معلق در اتمسفر، تجمع در رسوبات دریایی و خاک همچنین انتقال به آب های سطحی و سفره های زیرزمینی می تواند اشکال مختلف حضور و سرنوشت محتوم این ترکیبات زیان بار در محیط باشد (۴). تحقیقات سال های اخیر نشان می دهد که PCBs قادر به ایجاد سرطان زایی به ویژه در زنان می باشد. این ترکیبات در بافت های چربی تجمع یافته و در طی زنجیره غذایی به جانداران اکوسیستم های مختلف و جوامع متعدد از جمله جوامع انسانی وارد می شوند. این ترکیبات کلردار از طریق مکانیسم های مختلفی از جمله ایجاد استرس اکسیداتیو و تولید گونه های واکنش پذیر همچنین تغییر در بیان ژن ها منجر به ایجاد توده های سرطانی می گردند (۵،۶).

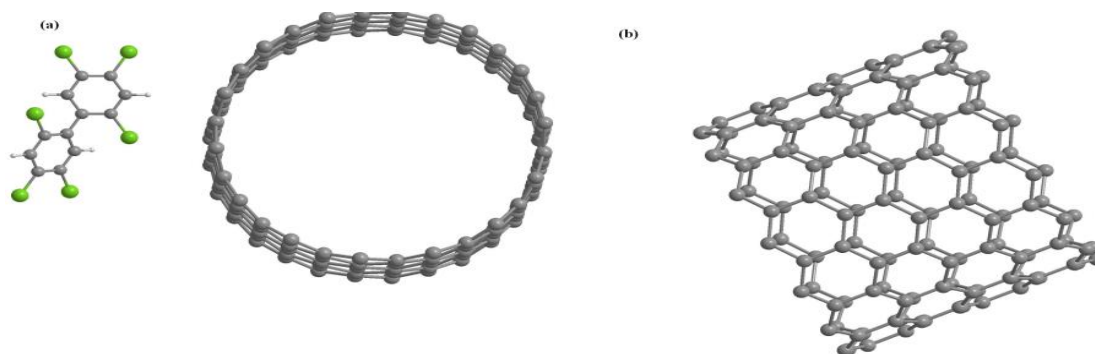
علاوه بر سرطان زایی، آسیب های مغزی-عصبی از دیگر آثار زیان بار مواجهه با چنین ترکیباتی است. مطالعات نشان می دهد که مواجهه مزمن با این ترکیبات می تواند روند ابتلا به بیماری های نورودژنراتیوی چون

پارکینسون را تسریع نماید (۷،۸). نظر به آنچه گفته شد امروزه شناسایی و حذف این ترکیبات یکی از مسائل قابل توجه در علوم بهداشتی و زیست محیطی می باشد. نانوتکنولوژی به عنوان یک عرصه علمی جدید و البته کاربردی در علوم و رشته های مختلف مورد توجه قرار گرفته است. قابلیت تغییر در سطوح زیر اتمی این امکان را فراهم آورده است که با دست ورزی در اندازه های نانو موادی با ویژگی های دلخواه بسازیم (۹). به عبارتی ویژگی های مفید را ارتقا و تأثیرات مضر را کاهش دهیم. ساخت و توسعه نانولوله های کربنی طی دهه های اخیر زمینه های متنوعی از جمله کارکردهای زیست محیطی این ریزساختارهای را به منصف ظهور رسانده است (۱۰،۱۱). اخیراً تحقیقات مبسوطی در زمینه کاربرد نانولوله های کربنی تک دیوار (Single Walled Carbon Nanotubes= SWNTs) جهت استفاده به عنوان نانوحسگرهای زیست محیطی در شناسایی آلاینده های مختلف و البته جذب آن ها صورت پذیرفته است. مشخصات منحصر به فرد این نانوساختارها از جمله نسبت سطح به حجم بالا، واکنش پذیری محدود، انعطاف پذیری و پایداری حرارتی قابل توجه باعث شده است که این ترکیبات دارای پتانسیل های فراوانی در عرصه های زیست محیطی از جمله تقلیل و حذف محصولات سمی همچون فلزات سنگین، دیوکسین ها، او ۲-دی کلرو بنزن و دیگر ترکیبات فرار ارگانیک را داشته باشند (۱۲،۱۳). شایان ذکر است که پژوهش های اخیر نشان داده است که مدولاسیون رسانایی الکتریکی SWNTs ناشی از انتقال بار طی برهم کنش با آلاینده ها می تواند زمینه استفاده گسترده از این ترکیبات را به عنوان نانوحسگر های زیست محیطی فراهم کند (۱۴).

شده باشند، ترکیب خطرناک تر خواهد بود (۱). به دلیل ویژگی های منحصر به فردی چون ظرفیت حرارتی بالا، این ترکیبات به عنوان روان کننده های هیدرولیکی و کاهنده های حرارتی در صنایع مختلف به ویژه صنایع الکترونیک استفاده می شوند. لازم به ذکر است که PCBs آب گریز بوده و این خاصیت موجب تجمع بیولوژیکی آن ها در بدن موجودات زنده می گردد (۲،۳).

هر چند که با کشف خاصیت بیماری زایی PCBs تولید و مصرف آن ها از اواخر دهه ۸۰ میلادی در بسیاری از کشورها متوقف شد؛ اما به دلیل راهیابی این ترکیبات از کارخانجات تولیدکننده و صنایع مصرف کننده به محیط زیست و از طرف دیگر زیست تجزیه پذیری محدود، این مواد مقاوم همچنان در محیط زیست علی الخصوص در محیطی های آبی و خاک وجود داشته و تجمع شده اند (۳). بسته به نوع PCB، جذب بر روی ذرات معلق در اتمسفر، تجمع در رسوبات دریایی و خاک همچنین انتقال به آب های سطحی و سفره های زیرزمینی می تواند اشکال مختلف حضور و سرنوشت محتوم این ترکیبات زیان بار در محیط باشد (۴). تحقیقات سال های اخیر نشان می دهد که PCBs قادر به ایجاد سرطان زایی به ویژه در زنان می باشد. این ترکیبات در بافت های چربی تجمع یافته و در طی زنجیره غذایی به جانداران اکوسیستم های مختلف و جوامع متعدد از جمله جوامع انسانی وارد می شوند. این ترکیبات کلردار از طریق مکانیسم های مختلفی از جمله ایجاد استرس اکسیداتیو و تولید گونه های واکنش پذیر همچنین تغییر در بیان ژن ها منجر به ایجاد توده های سرطانی می گردند (۵،۶).

علاوه بر سرطان زایی، آسیب های مغزی-عصبی از دیگر آثار زیان بار مواجهه با چنین ترکیباتی است. مطالعات نشان می دهد که مواجهه مزمن با این ترکیبات می تواند روند ابتلا به بیماری های نورودژنراتیوی چون

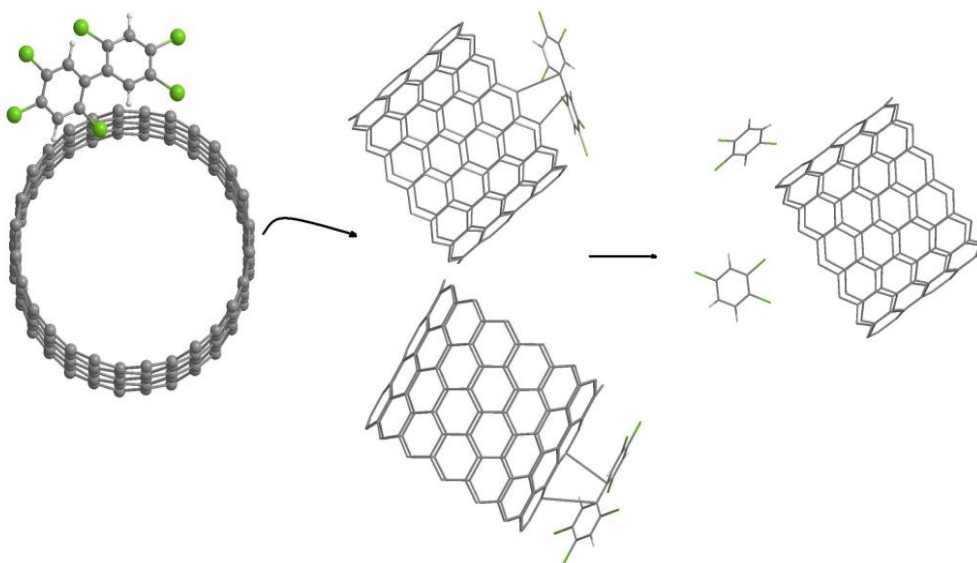


تصویر شماره ۱: مول گوی و فنر

(a) بی فنیل های پلی کلرینه (PCB-135); (b) نانولوله کربن تک جداره زیگزاگ (۰، ۱۴)

مختلف علوم، مهندسی و پزشکی به خود معطوف ساخته است (۱۵). در این مطالعه به بررسی تغییرات پارامترهای ترمودینامیکی طی برهمکنش های PCBs و نانولوله کربنی تک جداره که در تصویر شماره ۱ ساختار آن ها به صورت گوی و فنر نمایش داده شده است، پرداخته و از طریق تحلیل داده های به دست آمده احتمالات جذب را طی این برهم کنش ها مورد تحلیل قرار می دهد.

با پیشرفت علوم کامپیوتر، مدل سازی تبدیل به یکی از زمینه های رو به گسترش در علوم مختلف گشته است. تقلیل هزینه ها، کاهش زمان و تکرار پذیری محاسبات از طریق مدل سازی، بهینه سازی شرایط انجام آزمایشات و پروژه ها را میسر ساخته است. همراه با مطالعات تجربی، انجام مطالعات تئوریک با استفاده از نرم افزارهای شیمی محاسباتی، نظر محققان زیادی را در رشته های



تصویر شماره ۲: مدل گوی و فنر برهمکنش مولکول PCB-153 و نانولوله کربن (۰، ۱۴)

روش بررسی:

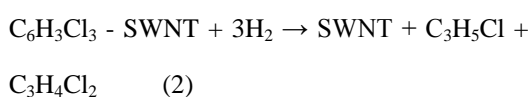
این پژوهش نظری یا استفاده از مدل سازی، برهمکنش های مولکول های نانولوله و آلاینده را مورد کنکاش قرار می دهد. از آنجایی که نقش ۲ و ۴ و ۵ و ۲ و ۴ و ۵- هگزاکلروبی فیل (PCB-153) به عنوان یکی از مهمترین انواع PCBs در روند سرطان زایی و نارسایی های سیستم عصبی مرکزی اثبات شده است (۱۶۸). این مطالعه در نظر دارد امکان جذب و تجزیه این نوع خاص از PCBs را طی یک فرآیند مدل سازی رایانه ای مورد بررسی قرار دهد. بدین منظور برهمکنش های بین مولکول آلاینده و نانولوله کربن تک جداره (۰، ۱۴) شبیه سازی شد. همان طور که در تصویر شماره ۲ مشاهده می شود، دو احتمال برای جذب آلاینده وجود دارد: ۱- جذب PCB-153 بر روی رأس SWNT و ۲- جذب PCB-153 بر دیواره ی SWNT. در این مطالعه جذب آلاینده بر روی دیواره جاذب مورد بررسی قرار گرفته است.

در ابتدا ساختار هندسی PCB-153 و نانولوله کربن (۰، ۱۴) با برنامه گوسین تحت لینوکس با روش B3LYP بر پایه 6-31G بهینه و در مرحله بعد ساختار بهینه شده مولکول های برهمکنش کننده با فرمت jgf در کنار یکدیگر قرار داده شد. لازم به ذکر است که برای انجام کلیه مراحل شبیه سازی و انجام محاسبات مربوطه از یک سرور کامپیوتری مدل X9DRL3-F پردازنده ی ۲۴ هسته ای ساخت شرکت سوپرمایکرو استفاده شد.

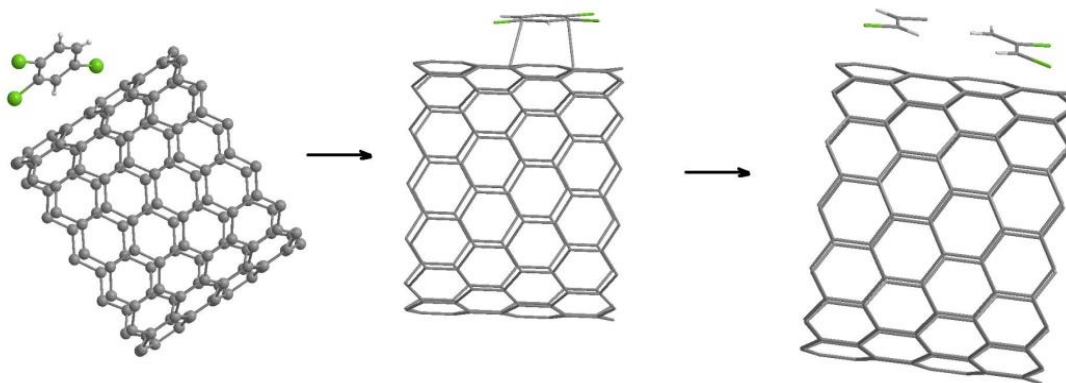
یک احتمال قابل قبول طی برهمکنش های مورد بررسی آن است که ابتدا مولکول PCB به دو مولکول ۱ و ۲ و ۴- تری کلروبنزن (حد واسط) مطابق

تصویر شماره ۲ تبدیل گردد. با گذشت زمان غلظت این ترکیب در اطراف نانولوله افزایش یافته و در ادامه این حد واسط ها به دو مولکول با خطر زیست محیطی به مراتب کمتری شکسته می شوند. از آنجایی که یک ترکیب آروماتیک (PCB) به دو محصول آلیفاتیک که قابلیت تجزیه زیستی قابل ملاحظه ای دارند، شکسته می شود؛ لذا محصولات مذکور خطر به مراتب کمتری را نسبت به مواد اولیه برای محیط زیست و بهداشت به همراه خواهند داشت (۱۷، ۱۸).

تصویر شماره ۳ و روابط ۱ و ۲ نشان دهنده واکنش انجام بر روی دیواره نانولوله می باشد. در این مطالعه، برهمکنش های PCB و دیواره نانولوله در ۶ مرحله و در دمای اتاق مدل سازی شده است. طی دو مرحله آغازین گونه جذب شونده به سطح نانولوله نزدیک می شود. دو مرحله بعد شامل جذب و انجام واکنش می باشد که همان مرحله گذار است و دو مرحله آخر شامل جدا شدن محصول از سطح نانولوله است.



برای بررسی برهمکنش های بین آلاینده و نانولوله از میدان (Modified neglect of diatomic overlap= MNDO) و روش نیمه تجربی استفاده گردید. هدف این مطالعه بررسی انرژی ساختار، انرژی کل و مشخصات ترمودینامیکی برهمکنش های مذکور است. لازم به توضیح است که بهینه سازی هندسی برهمکنش ها با استفاده از روش تابع چگالی انجام شد.



تصویر شماره ۳: مدل گوی و فنر برهمکنش مولکول او ۲ و ۴-تری کلروبنزن بر دیواره نانولوله کربن (۰، ۱۴)

یافته ها:

شونده رخ می دهد. همچنان که در جداول شماره ۱ و ۲ مشاهده می شود، انرژی هایی شامل انرژی آزاد گیبس (G_{ele})، انرژی الکتریکی (E_{ele})، انرژی همبستگی (E_{bin})، انرژی هسته ای (E_{nuc}) و گرمای تشکیل (H) طی فرآیند مدل سازی محاسبه و برای آنالیزهای ترمودینامیکی بعدی به کار گرفته می شوند. لازم به ذکر است که انرژی کل (E_{total}) همانگونه که از اسمش پیدا است، برآیندی از کلیه پارامترهای محاسبه شده است که می تواند در یک شمای کلی تر برای تحلیل چگونگی انجام و پیشرفت واکنش مورد استفاده واقع شود.

همچنان که در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است، در ابتدا PCB-153 پس از جذب بر دیواره نانولوله کربن (۰، ۱۴) به حد واسط او ۲ و ۴-تری کلروبنزن تبدیل می شود که پارامترهای به دست آمده از شبیه سازی این برهمکنش در جدول شماره ۱ منعکس شده است.

نتایج به دست آمده توسط روش نیم تجربی MNDO مورد محاسبه قرار گرفته است. مرحله سوم و چهارم حالت گذار این برهمکنش ها می باشد که طی آن تبادل الکترونی ما بین گونه های جاذب و جذب

جدول شماره ۱: پارامترهای ترمودینامیکی برهمکنش PCB-153 با دیواره نانولوله (۰، ۱۴) و تبدیل به

او ۲ و ۴-تری کلروبنزن

E_{nuc} (mJ.mol^{-1})	H (mJ.mol^{-1})	E_{bin} (mJ.mol^{-1})	RMS ($\text{kcal.mol}^{-1}.\text{Å}^{-1}$)	Dipole moment (D)	E_{ele} (v)	G_{ele} (mJ.mol^{-1})	E_{total} (mJ.mol^{-1})	مرحله
۵۸۵۸۸/۰۴	۱۴۳۶۳/۱۳	۱۴۲۵۲/۴۳	۷۷۵۵	۸۹۷۰	۴۸۰۰۶۹/۰۷	-۴۶۳۱۹/۴۶	۱۲۳۶۸/۵۸	۱
۶۱۱۱۱/۳۴	۱۶۳۴۰/۳۰	۱۶۲۲۹/۶۰	۷۷۴۴	۷۳۵۸	۴۸۵۷۲۹/۱۷	-۴۶۸۶۵/۵۸	۱۴۲۴۵/۷۶	۲
۶۱۱۱۱/۳۴	۱۶۳۴۰/۳۲	۱۶۲۲۹/۶۲	۷۷۴۴	۷۳۵۸	۲۴۲۸۶۴/۵۸	-۴۶۸۶۵/۵۸	۱۴۲۴۵/۷۶	۳
۶۰۸۵۰/۵۷	۱۴۹۴۶/۸۰	۱۴۸۳۶/۱۰	۸۲۰۴	۸۱۵۵	۲۴۸۷۳۴/۶۷	-۴۷۹۹۸/۳۲	۱۲۸۵۳/۲۵	۴
۵۸۳۵۳/۱۹	۱۵۵۴۲/۶۰	۱۵۴۳۱/۴۶	۷۱۵۸	۸۰۴۹	۴۶۵۴۳۹/۰۴	-۴۴۹۰۷/۸۸	۱۳۴۴۵/۳۰	۵
۵۷۲۱۳/۱۰	۱۵۰۶۹/۷۷	۱۴۹۵۸/۶۳	۷۲۱۴	۸۲۱۵	۴۵۸۵۲۳/۳۸	-۴۴۲۴۰/۶۳	۱۲۹۷۲/۷۴	۶

حلقه های بی فنیل (مولکول حد واسط) ناشی از شکست PCB-153 به وسیله دیواره نانولوله زیگزاگ (۰، ۱۴) در مرحله اول است. نتایج به دست آمده از شبیه سازی برهمکنش مذکور در جدول شماره ۲ ارائه شده است.

با گذر زمان و پیشرفت واکنش، مولکول های حد واسط تولید شده در اطراف نانولوله کربن افزایش یافته که احتمال برهمکنش آن با نانولوله های کربن را شدت می بخشد. همان طور که در تصویر شماره ۳ قابل ملاحظه است، احتمال دوم برهمکن، مواجهه ی

جدول شماره ۲: پارامترهای ترمودینامیکی برهمکنش ۱و۲- تری کلروبنزن با دیواره نانولوله (۰، ۱۴) و تبدیل

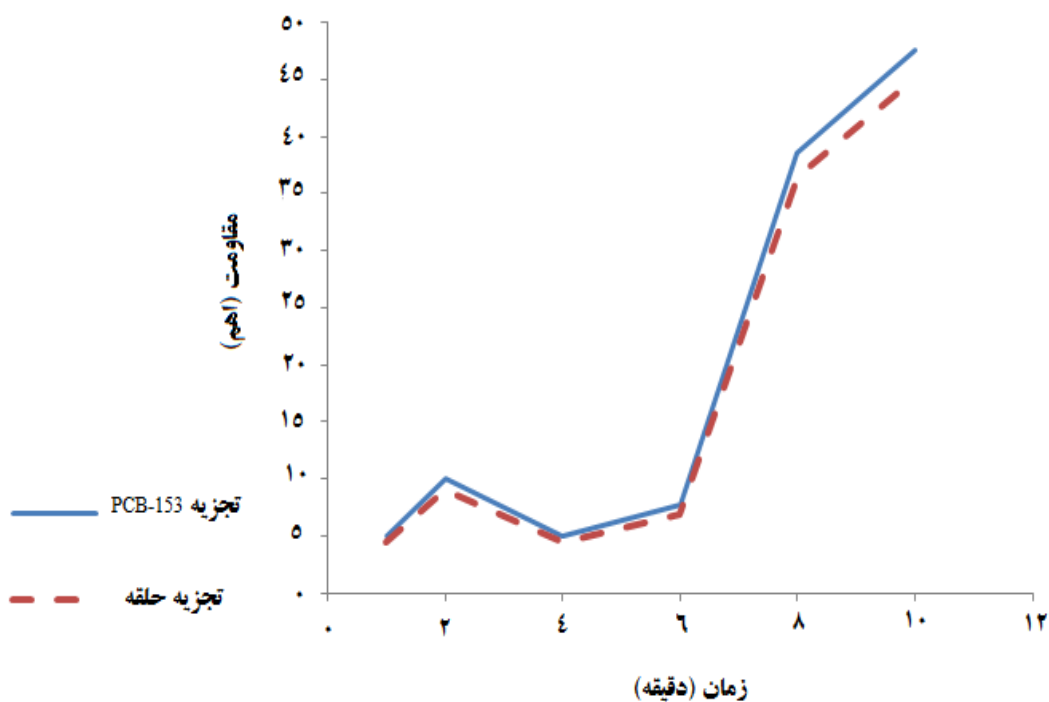
به ۱و۲- دی کلروپروپان و ۱- کلروپروپان

E_{nuc} ($\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	H	E_{bin} ($\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	RMS ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Å}^{-1}$)	Dipole moment (D)	E_{ele} (v)	G_{ele} ($\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	E_{total} ($\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	مرحله
۵۳۰۸۵/۵۱	۱۳۲۳۴/۱۷	۱۳۱۲۸/۳۶	۷۴۱۶	۷۵۵۰	۴۳۲۸۸۸/۲۲	-۴۱۷۶۷/۲۲	۱۱۳۱۸/۲۹	۱
۵۴۱۱۰/۴۱	۱۴۱۹۸/۷۱	۱۴۰۹۲/۹۰	۷۳۹۳	۶۷۶۸	۴۳۳۵۱۳/۸۰	-۴۱۸۲۷/۵۸	۱۲۲۸۲/۸۸	۲
۵۴۶۸۷/۹۶	۱۴۵۳۰/۰۷	۱۴۴۲۴/۲۶	۷۶۲۸	۶۷۳۶	۲۱۸۰۳۲/۷۱	-۴۲۰۷۳/۷۷	۱۲۶۱۴/۱۹	۳
۵۴۷۵۷/۴۹	۱۳۸۴۸/۰۶	۱۳۷۴۰/۹۴	۷۶۵۸	۷۴۹۹	۲۲۱۹۶۹/۹۵	-۴۲۸۳۳/۵۴	۱۱۹۲۳/۹۵	۴
۵۴۲۴۰/۸۵	۱۳۶۸۴/۹۶	۱۳۵۷۷/۸۳	۷۵۰۲	۷۶۵۹	۴۴۰۲۷۵/۷۹	-۴۲۴۸۰/۰۱	۱۱۷۶۰/۸۴	۵
۵۳۲۰۴/۳۲	۱۳۲۵۷/۱۰	۱۳۱۴۹/۹۷	۷۱۲۳	۷۸۱۷	۴۳۳۹۶۷/۲۷	-۴۱۸۷۱/۳۳	۱۱۳۳۲/۹۹	۶

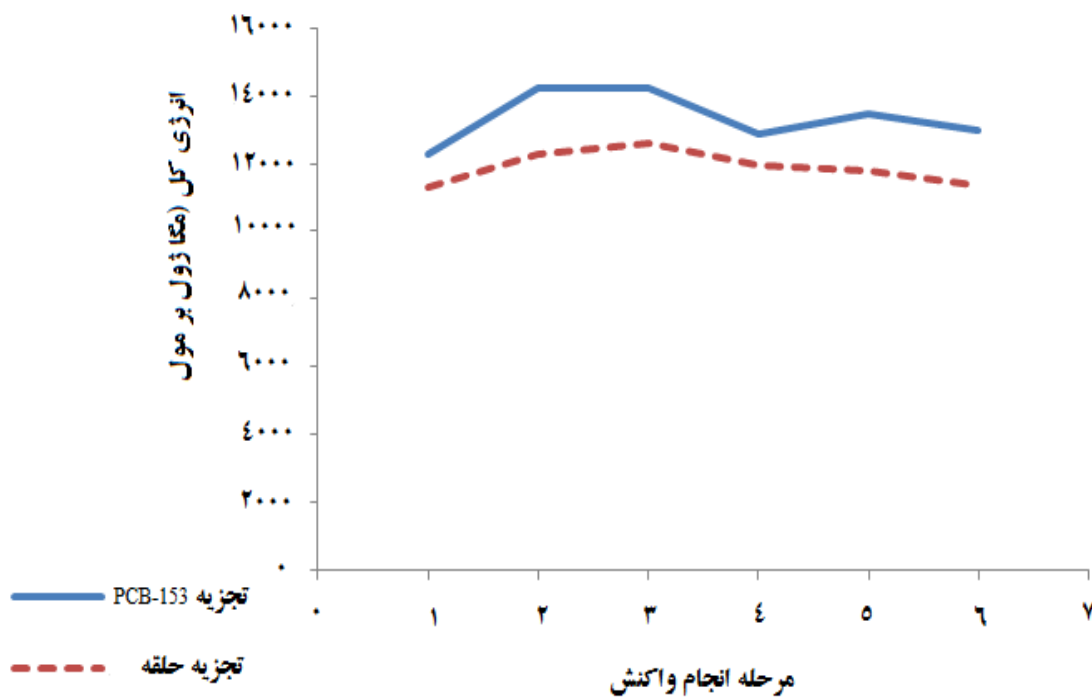
$$R = \frac{E_{elec} \cdot t}{n \cdot F} \quad (3)$$

در رابطه فوق R مقاومت الکتریکی بر حسب اهم است. E_{elec} انرژی الکتریکی بر حسب ولت می باشد که در جدول نتایج ثبت شده است. همچنین t زمان بر حسب دقیقه، n تعداد الکترون مبادله شده و F ثابت فاراد می باشد.

نمودارهای زیر تغییرات انرژی کل و مقاومت الکتریکی را طی برهمکنش های شبیه سازی شده منعکس می کنند. به منظور سهولت مقایسه، نمودارهای هر دو سطح برهمکنش در یک شکل نشان داده شده است. به منظور توصیف بیشتر خواص الکتریکی برهمکنش ها، مقدار مقاومت الکتریکی برای هر مرحله با استفاده از رابطه شماره ۳ محاسبه می شود.



نمودار شماره ۱: نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی جذب PCB-153 و حد واسط تولید شده بر روی دیواره نانولوله کربن (۰، ۱۴) با زمان



نمودار شماره ۲: نمودار تغییرات انرژی کل (mJ.mol^{-1}) برای جذب PCB-153 و حد واسط تولید شده بر روی دیواره نانولوله کربن (۰، ۱۴)

جدول زیر تغییرات پارامترهای ترمودینامیکی را طی انجام برهمکنش نشان می دهد. داده های جدول شماره ۳ ابزار اصلی در تحلیل کیفیت انجام برهمکنش می باشد.

جدول شماره ۳: پارامترهای ترمودینامیکی برهمکنش های PCB-153 و حد واسط تولید شده آن با نانولوله کربنی

(۱۴، ۰)

$\ln K$	ΔS_{elec} $\text{mJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	ΔH_{elec} mJ.mol^{-1}	ΔG_{elec} mJ.mol^{-1}	واکنش ها
۴۵۷۲۰۱/۸۸	-۰/۸۷۵۰۴	-۱۳۹۳/۵۱	-۱۱۳۲/۷۵	PCB-153 به او۲و۱- تری کلروبنزن
۴۰۶۰۲۷/۴۰	۲/۲	-۳۵۰/۶۴	-۱۰۰۵/۹۶	او۲و۱- تری کلروبنزن به او۲- دی کلرو پروپان و او۱- کلرو پروپان

بحث:

می گردد. این تغییرات قابل ملاحظه در رسانایی نانولوله می تواند با ایجاد نویزهای الکتروشیمیایی به شناسایی کمی و کیفی آلاینده بیانجامد.

روند تغییرات ممان دوقطبی (Dipole moments) در جداول شماره ۱ و ۲ نشان دهنده برهم خوردن توازن الکتریکی و تقارن ساختاری نانولوله کربن بوده که با نزدیک شدن آلاینده و تبدیل آن به محصولات، در حالت گذار به ماکزیم مقدار خود رسیده است. این روند حاکی از آن است که جذب آلاینده بر روی نانولوله صورت گرفته و باعث تغییر در ساختار آن گشته است؛ چرا که افزایش ممان های دوقطبی حاکی از انجام برهمکنش بین مولکول جاذب و جذب شونده است (۱۹).

نمودار شماره ۱ تغییرات مقاومت الکتریکی را برای هر دو مرحله تجزیه آلاینده نشان می دهد. این نمودار حاکی از کاهش مقاومت الکتریکی در مرحله گذار برای هر دو مرحله ی واکنش است. روند تغییرات تأییدی بر این گفته است که نانولوله مورد بررسی حساسیت قابل توجهی به آلاینده داشته و جذب شیمیایی PCB بر روی آن می تواند باعث تغییرات قابل توجهی در ویژگی های الکتریکی نانولوله گردد. این تغییرات می تواند کلید ساخت نانوحسگرهای مربوطه قلمداد شود (۱۹، ۱).

طی شبیه سازی انجام شده، جذب PCB-153 و حد واسط تولید شده از آن بر روی نانولوله زیگزاگ (۱۴، ۰) در ۶ مرحله مورد بررسی قرار گرفت. همچنان که در جداول شماره ۱ و ۲ دیده می شود، مقادیر انرژی آزاد گیبس (G_{ele}) در همه برهمکنش ها منفی می باشد که دلیلی بر خودبخودی بودن واکنش ها است. علاوه بر این طی مراحل گذار (مراحل ۳ و ۴) این پارامتر یک کاهش ناگهانی را نشان می دهد که حاکی از پیشرفت رو به جلو واکنش های مورد مطالعه می باشد.

در تحقیقات انجام شده توسط مهدویان مواجهه PCB با نانولوله های کربنی با تغییر ناگهانی در رسانایی نانولوله طی فرآیند انتقال الکترونی همراه بود. در چنین برهمکنش هایی گونه جاذب غالباً به صورت الکترون دهنده و نانولوله در نقش الکترون گیرنده عمل می کنند (۱۹، ۱). در جداول فوق هدایت الکتریکی (E_{ele}) نانولوله در برهمکنش با آلاینده دچار تغییر می شود. به طوری که هنگام نزدیک شدن PCB به نانولوله در حال افزایش است. در حالت گذار به دلیل انتقال الکترون از آلاینده به نانولوله این پارامتر به حداقل مقدار خود می رسد و سپس با تشکیل و دور شدن محصول از نانولوله به مقدار قبل از حالت گذار باز

نتیجه گیری:

در مدل سازی مولکولی انجام شده ساختار کلیه ترکیبات شرکت کننده در فرآیند شبیه سازی، توسط روش DFT با استفاده از متد B3LYP/6-31G بهینه گردید. سپس با استفاده از روش نیم تجربی MNDO انرژی های حاصل از برهمکنش آلاینده با دیواره جاذب در ۶ مرحله محاسبه شد.

پارامترهای ترمودینامیک به دست آمده از برهمکنش مذکور حاکی از آن است که واکنش جذب شیمیایی PCB-153 و حذف آن با استفاده از نانولوله کربنی (۰، ۱۴) به طور خودبخودی انجام پذیر است و این نانولوله زیگزاگ می تواند ابزار مناسبی جهت ردیابی و تجزیه ی آلاینده مذکور باشد.

تشکر و قدردانی:

این مقاله حاصل نتایج پایان نامه شماره ۱۹۶۸ مصوب معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد می باشد. نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از کلیه افرادی که در اجرای این طرح همکاری و مساعدت داشتند، ابراز می دارند.

انرژی بستگی (E_{bin}) و گرمای تشکیل (H) تغییرات مشابهی را نشان می دهند. در هر دو سطح تجزیه، این دو پارامتر با شروع واکنش رو به فزونی گذاشته و در حالت گذار دچار کاهش ناگهانی می گردند. نمودار شماره ۲ انرژی کل محاسبه شده آن ها است که نشان می دهد، برهمکنش های بررسی شده در این مطالعه به سوی تولید محصول، نیازمند صرف انرژی نبوده و واکنش مورد بررسی انرژی زا و البته انجام پذیر است.

همچنان که جدول شماره ۳ نشان می دهد که تجزیه PCB-153 و تبدیل آن به محصول حد واسط از آن جهت که مقدار هر سه پارامتر آنتروپی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس منفی است؛ لذا واکنش خودبخودی است، اما چون در چنین شرایطی گرمایی نقش مهمی دارد، می توان چنین نتیجه گرفت که انجام واکنش در حضور مقدار کمی حرارت به نحوه مساعدتری انجام خواهد پذیرفت. در مورد انجام پذیری مرحله دوم تجزیه طبق جدول زیر این واکنش خودبخودی بوده و به هیچ گونه منبع انرژی حرارتی برای کمک رسانی به انجام واکنش نیاز نبوده بلکه همه پارامترها به نفع پیشرفت واکنش در جهت تبدیل به محصولاتی با خطر زیست محیطی کمتر است.

منابع:

1. Mahdavian L. Thermodynamics Study of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) passing through SWNT and their removal from environment. J Phys Theor Chem. 2006; 7(1): 1-6.
2. Erickson MD, Kaley II RG. Applications of polychlorinated biphenyls. Environ Sci Pollut Res. 2011; 18(2): 135-51.
3. Robertson LW, Hansen LG. PCBs: Recent advances in environmental toxicology and health effects. USA: University Press of Kentucky; 2015.
4. Gioia R, Dachs J, Nizzetto L, Lohmann R, Jones KC, editors. Atmospheric transport, cycling and dynamics of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) from source regions to remote oceanic areas. ACS Symp Ser; 2013.
5. Lin C-H, Lin P-H. Induction of ROS formation, poly (ADP-ribose) polymerase-1 activation, and cell death by PCB126 and PCB153 in human T47D and MDA-MB-231 breast cancer cells. Chem Biol Interact. 2006; 162(2): 181-94.
6. Li Y, Millikan RC, Bell DA, Cui L, Chiu-Kit JT, Newman B, et al. Polychlorinated biphenyls, cytochrome P450 1A1 (CYP1A1) polymorphisms, and breast cancer risk among African

- American women and white women in North Carolina: a population-based case-control study. *Breast Cancer Res.* 2004; 7(1): 1.
7. Caudle WM, Richardson JR, Delea KC, Guillot TS, Wang M, Pennell KD, et al. Polychlorinated biphenyl-induced reduction of dopamine transporter expression as a precursor to Parkinson's disease-associated dopamine toxicity. *Toxicol Sci.* 2006; 92(2): 490-9.
8. Steenland K, Hein MJ, Cassinelli RT, Prince MM, Nilsen NB, Whelan EA, et al. Polychlorinated biphenyls and neurodegenerative disease mortality in an occupational cohort. *Epidemiology.* 2006; 17(1): 8-13.
9. Poole Jr CP, Owens FJ. *Introduction to nanotechnology: USA: John Wiley & Sons; 2003.*
10. Wiesner MR, Bottero J-Y. *Environmental nanotechnology. Applications and Impacts of Nanomaterials. USA: McGraw Hill Professional; 2007: 395-517.*
11. Tratnyek PG, Johnson RL. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano today.* 2006 May 31; 1(2): 44-8.
12. Peng X, Li Y, Luan Z, Di Z, Wang H, Tian B, Jia Z. Adsorption of 1, 2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. *Chem Phys Lett.* 2003 Jul 17; 376(1): 154-8.
13. Long RQ, Yang RT. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal. *J Am Chem Soc.* 2001; 123(9): 2058-9.
14. Feng X. *Application of single walled carbon nanotubes in environmental engineering: adsorption and desorption of environmentally relevant species studied by infrared spectroscopy and temperature programmed desorption [Dissertation]. USA: University of Pittsburgh; 2008.*
15. Dykstra C, Frenking G, Kim K, Scuseria G, editors. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The first forty years. Elsevier; 2011 Oct 13.*
16. Strathmann J, Schwarz M, Tharappel JC, Glauert HP, Spear BT, Robertson LW, Appel KE, Buchmann A. PCB 153, a Non-dioxin-like Tumor Promoter, Selects for β -Catenin (Catnb)-Mutated Mouse Liver Tumors. *Toxicol Sci.* 2006 Jun 16; 93(1): 34-40.
17. Hauck R, Hegemann W. Anaerobic degradation of 1, 2-dichloropropane in batch and continuous culture. *Water Sci Technol.* 2000; 41(12): 7-13.
18. Schlötelburg C, Von Wintzingerode C, Hauck R, Von Wintzingerode F, Hegemann W, Göbel UB. Microbial structure of an anaerobic bioreactor population that continuously dechlorinates 1, 2-dichloropropane. *FEMS Microbiol Ecol.* 2002; 39(3): 229-37.
19. Mahdavian L. Investigation of polychlorinated biphenyls (PCBs) removal by signal walled carbon nanotubes: Studies. *J Theor Comput Chem.* 2011; 10(05): 651-7.

Investigation of PCB removal by single walled carbon nanotube (0, 14)

Khodabakhshi A^{1*}, Kazemi Babaheidari A², Mousavi SE³

¹Environment Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran; ²Chemistry Dept., Islamic Azad University Shahrekord Branch, Shahrekord, I.R. Iran; ³Student, Environment Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran.

Received: 1/Jul/2015 Accepted: 22/Jan/2017

Background and aims: High heat capacity and low reactivity of polychlorinated biphenyls (PCBs) are two main factors which have had a pivotal role in their longevity in the environment since several decades ago. Accumulation of these pollutants in animal tissues leads to mutations and exposure to them accelerates the prevalence of chronic disorders. During the recent years, removal of PCBs from natural ecosystems has been considered as one of the controversially environmental challenges. This study is supposed to investigate the capability of a specific kind of carbon nanotubes for detection and degradation of a hazardous type of PCBs.

Methods: The study investigates the possibility of PCB-153 removal by using computational nanotechnology. To shoot this target, this theoretical study has simulated and calculated the absorption and degradation of PCB-153 through interaction with the wall of zigzag (0, 14) single-walled carbon nanotube over two six-step processes. The first six-step includes the decomposition of the pollutant into an intermediate species (1,2,4- Trichlorobenzene). In the second six-step, the breakdown of the intermediate to the final products (1,2-dichloropropane and 1-chloropropane) has been calculated.

Results: During the interactions, the total energy, Gibbs free energy, binding energy, and enthalpy show a considerable decrease in the phase transition. Moreover, nuclear energy and bipolar moment show a significant increase in the phase transition. Additionally, when adsorbing and decomposing PCB-153, the conductivity of the nanotube surges markedly.

Conclusion: The thermodynamic parameters obtained from the interactions demonstrate that the absorption and degradation of PCB-153 using the zigzag (0, 14) single-walled carbon nanotube can be done spontaneously. In fact, this nanotube could be a suitable tool for detection and breakdown of the pollutant.

Keywords: Single walled carbon nanotube, Polychlorinated biphenyl, MNDO method, Density function theory.

Cite this article as: Khodabakhshi A, Kazemi Babaheidari A, Mousavi SE. Investigation of PCB removal by single walled carbon nanotube (0, 14). J Shahrekord Univ Med Sci. 2017; 19(5): 60-70.

***Corresponding author:**

Environment Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran. Tel: 00989133832717, E-mail: khodabakhshi16@gmail.com