

حذف فلزات سنگین سرب و نیکل دو ظرفیتی به کمک ساختار هیدروکسی آپاتیتی تهیه شده به روش اسید و باز از محلول‌های آبی

اسماعیل صلاحی^{۱*}، ایمان مباحشرپور^۲، سعید زمانی^۳، آرزو قنبری^۳

^۱دانشیار، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد وانرژی

^۲استادیار، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد وانرژی

^۳کارشناس ارشد، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد وانرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۱۱/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۲/۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۲/۱۴

چکیده حذف فلزات سنگین به عنوان یکی از چالش‌های اصلی محیط زیست به وسیله فرایند جذب توسط هیدروکسی آپاتیت به دلیل وجود مناطق سطحی واکنش‌پذیر گوناگون بر روی آن مورد توجه است. در این پژوهش قابلیت حذف یون‌های فلز سنگین Pb^{2+} و Ni^{2+} از محلول‌های آبی به وسیله قرار گرفتن در ساختار ماده آپاتیتی در حال تشکیل به روش اسید و باز بررسی شد. بدین منظور مقدار عناصر در محلول‌ها به گونه‌ای در نظر گرفته شد که در تمام آزمایش‌ها نسبت اتمی Ni/P و Pb/P ، Ca/P برابر با $1/67$ باشد. سپس در دو محیط اسیدی و بازی جهت تشکیل ساختار آپاتیتی واکنش‌ها صورت گرفت. رسوب‌های به دست آمده توسط تکنیک‌های XRD، FT-IR، و TEM مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که روش رسوب دهی آپاتیتی قادر به حذف تقریباً کامل یون‌های سرب و نیکل از محلول است. سازگار حذف یون‌های سرب و نیکل را می‌توان به صورت تشکیل رسوبی با ساختار آپاتیتی از یون فلز سنگین و یا تشکیل کلسیم هیدروکسی آپاتیت و جذب سطحی یون‌های نیکل و سرب در سطح هیدروکسی آپاتیت کلسیم و تعویض کاتیونی در نظر گرفت.

کلمات کلیدی: حذف، سرب دو ظرفیتی، نیکل دو ظرفیتی، ساختار آپاتیتی، روش اسید و باز

Remove Pb^{2+} and Ni^{2+} heavy metals by hydroxyapatite structure Prepared with acids and bases methods of aqueous solutions

E. Salahi^{1*}, I. Mobasherpour¹, A. Ghanbari¹ and S. Zamani¹

¹Ceramics Department, Materials and Energy Research Center

Abstract Heavy metals removal by adsorption processes as general mechanisms to reduce the damage caused by heavy metals is considered. Due to a variety of reactive surface area on hydroxyapatite and cationic and anionic exchange capability, it was a matter of considerable ability is to absorb and remove heavy metals. In this study, the ability to remove heavy metal ions Pb^{2+} and Ni^{2+} and placed in the structure of apatite by the method of acid-base from aqueous solution analysis. Order of elements in solution was considered so that the atomic ratio of Ca/P , Pb/P and Ni/P is equal to 1.67. Then both acid-base reacted to form apatite structure were carried out. The precipitate obtained by the techniques of XRD, FT-IR, and TEM were reviewed and evaluated. The results showed that apatite deposition method is able to eliminate lead and nickel ions from solution are almost complete. Removal mechanism of lead and nickel ions can be formed into sedimentary apatite structure or form calcium ions hydroxyapatite and adsorption of nickel and lead in calcium hydroxyapatite and cation exchange considered.

Keywords: Removal, Divalent lead, Divalent nickel, Apatite structure, Acid-base method

*عهده دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۹۱۲۱۵۰۰۱۶۸، دورنگار: -، پیام نگار: esmaeil.salahi@outlook.com

۱- مقدمه

تا زمانی که یک موجود زنده قادر به رشد یا تکمیل چرخه زندگی خود نباشد، حضور یک فلز در مقادیر ناچیز (کمتر از ۰/۰۱ درصد وزن موجود زنده) ضروری است. مواد معدنی مورد نیاز مشابه، در غلظت‌های بیشتر سمی می‌شوند. سمی بودن فلزی یک ویژگی ذاتی فلز است که به صورت نامطلوب بر فعالیت‌های بیولوژیکی تاثیر می‌گذارد. این تاثیر نامطلوب می‌تواند برهم کنش فلز با پروتئین یا آنزیم باشد که منجر به تغییر فرایندهای فیزیولوژیکی و متابولیکی شود، یا برهم‌کنش فلز و DNA که منجر به جهش خواهد شد. انباشته شدن فلزات غیرضروری و سمی در بافت‌های بدن، به علت پیر شدن یا نامناسب بودن سازکارهای دفع فضولات از بدن، رخ می‌دهد. برای مثال کادمیم در کلیه و قلعه در قلب، ریه و پروستات [۱].

برخلاف کمیابی نسبی فلز سرب در پوسته زمین، سرب یکی از شناخته شده ترین عناصر است. سرب عنصری، خاکستری و نرم است. استفاده غیر مناسب از سرب موجب بروز تناوبی خاصیت سمی آن در انسان‌ها از روزگاران قدیم شده است. غالباً خواص سمی نتیجه آلودگی سرب در آب بوده است. حد بیشینه غلظت سرب در آب توسط خدمات عمومی سلامتی به مقدار ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر بنا نهاده شده است. اثرات مسمومیت توسط سرب از دست دادن اشتها، ضعف عمومی، شل شدن عضلات و اختلال سیستم عصبی است. سیستم فرمان دهنده گردش خون به مغز و اعضا گوارشی نیز کار خود را آنچنانکه باید انجام نمی‌دهند. اصولاً میزان سربی که باعث ناراحتی‌های شدید می‌شود در حدود ۰/۵ جزء در میلیون (ppm) است. سرب از طریق هوا، آب و غذا جذب بدن می‌شود. بنابراین شهرنشینی که در معرض آلاینده‌های وسایط نقلیه هستند آنرا بیشتر جذب کرده و دچار عوارض ناشی از آن خواهند شد. از آنجا که میزان سرب در هوا، آب و غذا رو به افزایش است، در آینده‌ای نه چندان دور، عوارض مسمومیت توسط سرب امری کاملاً قابل پیش بینی است [۲].

نیکل یک فلز کمیاب ضروری برای پستانداران است. نمک‌های دو و سه ظرفیتی نیکل پایدارند. نیکل در کمپلکس‌هایش دارای عدد همسایگی ۴ و ۶ است. جذب نیکل توسط

دستگاه گوارش ضعیف است، برخلاف حلالیت نمک‌های نیکل مانند کلریدها و سولفات‌ها. جذب از طریق تزریق عضلانی بسیار سریع‌تر است. تزریق و تنفس غبار نیکل سبب تولید تومور می‌شود. نیکل وارد شده به بدن از طریق دود تنباکو باعث سرطان ریه خواهد شد. خوردن نیکل در دوزهای ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm تأثیری بر سرعت رشد و تولید مثل موش، خرگوش، مرغ و میمون ندارد. در دوزهای بیش از ۱۰۰۰ ppm مشکلات شدیدی مانند آسیب‌های ریوی، کلیه و عقب ماندگی ذهنی در موش دیده شد [۱و۲].

روش‌های گوناگونی برای کاهش غلظت فلزات سنگین در محلول‌های آبی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به - روش‌های هم رسوبی شیمیایی، پدیده اسمز معکوس، تبخیر، تعویض یونی و جذب اشاره کرد.

هیدروکسی‌آپاتیت، سرامیک فسفات کلسیم با نسبت کلسیم به فسفر ۵ به ۳ یا ۱/۶۷ و ترکیب $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ است. این ماده خواص مکانیکی خوب و زیست سازگاری عالی دارد. هیدروکسی‌آپاتیت، جزء اصلی مواد معدنی سازنده استخوان است. چگالی آن ۳/۲۱۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب و شبکه هیدروکسی‌آپاتیت دربرگیرنده دو نوع موقعیت برای کلسیم است. یون‌های کلسیم شش گوشه بر صفحات موازی با صفحات پایه در $C=1/4$ و $C=3/4$ قرار گرفته‌اند و شش چهار وجهی PO_4^{3-} نیز روی این صفحات واقع شده‌اند. گروه‌های OH در ردیف‌های موازی با محور C در گوشه‌های سلول واحد قرار دارند که در راستای مراکز مثلث‌های تشکیل شده توسط یون‌های کلسیم شش گوشه دیده می‌شوند. هیدروکسی‌آپاتیت می‌تواند مجموعه‌ای از کاتیون‌ها و آنیون‌ها را به‌درون ساختار خود جذب کند. در نتیجه، جاذب خوبی برای فلزات سنگین از آب‌ها و خاک‌های آلوده به‌شمار می‌رود. جذب فلزات سنگین توسط هیدروکسی‌آپاتیت بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است [۳-۸].

هدف از اجرای این پژوهش، بررسی قابلیت حذف یون‌های فلز سنگین Pb^{2+} و Ni^{2+} از محلول‌های آبی به‌وسیله قرار گرفتن در ساختار ماده آپاتیتی در حال تشکیل به‌روش اسید و باز است. در حقیقت هدف حذف یون‌های فلز سنگین اشاره شده به‌صورت رسوب دهی در یک ساختار آپاتیتی است. با این روش قابلیت حذف یون‌های فلز سنگین و همچنین

در حالت اسیدی و در حالت دوم، جذب یون فلز سنگین در حالت بازی سیستم مورد بررسی قرار گرفت. در حالت بازی pH سیستم توسط محلول آمونیاک کنترل شده و تقریباً برابر با ۱۰ تنظیم شد. به منظور تنظیم pH از محلول‌های اسید هیدروکلریک و آمونیاک شرکت Merck با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر استفاده شد و اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه Metrohm 691 صورت گرفت.

به منظور بررسی فازی ساختار رسوب‌های به دست آمده در آزمایش‌های مختلف، از آزمون پراش پرتو X استفاده شد. الگوهای پراش پرتو X با دستگاه پراش پرتو Siemens X تحت ولتاژ ۳۰kV و جریان ۲۵mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس CuK α با طول موج ۱/۵۴۰۴Å استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲ درجه و محدوده روبش بین ۸۰-۱۰ درجه انتخاب شد. فازهای موجود با مقایسه زاویه پراش پیک های XRD و میزان شدت مربوط با مقادیر ارایه شده در کارت های ASTM و نرم افزار Xpert شناسایی شدند. به منظور بررسی غلظت عناصر موجود در محلول‌ها از دستگاه طیف سنج جذب اتمی مدل AAS GBC Plus 932 استفاده شد. برای اطمینان یافتن از نتایج آنالیز طیف سنجی جذب اتمی، این آزمون برای هر نمونه ۲ بار تکرار شد و مقدار متوسط نتایج به دست آمده به‌عنوان غلظت عنصر در محلول گزارش شد. آزمون‌های طیف سنجی FT-IR توسط دستگاه طیف سنج فروسرخ مدل Vector 33 ساخت شرکت Bruker و در محدوده عدد موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ در حالت عبوری انجام شد. برای انجام آزمون‌های FT-IR، مطابق استاندارد ASTM 1252 نمونه‌ها با استفاده از نمک KBr به صورت قرص شکل دهی شدند و سپس طیف فرو سرخ از آن‌ها عبور داده شد. برای بررسی مرفولوژی و اندازه ذرات پس از فرآیند جذب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips استفاده شد. جهت نمونه سازی در میکروسکوپ الکترونی عبوری، نمونه های پودر به صورت سوسپانسیون تهیه شد. این سوسپانسیون بر روی یک سری فیلم کربنی ریخته و مجموعه بر روی یک شبکه فلزی از جنس مس قرار گرفت. با استفاده از تصاویر حاصل، اندازه متوسط ذرات پودر و مورفولوژی آنها بررسی شد. با استفاده از آنالیز EDS موجود

رقابت آن‌ها برای قرارگیری در مواضع کلسیمی ساختار هیدروکسی آپاتیت ارزیابی قرار گرفت.

۲- نحوه آزمایش

همه مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش از نوع مواد شیمیایی آزمایشگاهی با خلوص بسیار بالا بودند. برای تهیه منابع کلسیمی در ساختار کلسیم هیدروکسی آپاتیت از پودر هیدروکسید کلسیم [Ca(OH) $_2$] (Merck Art No. 102047) و پودر نترات کلسیم [Ca(NO $_3$) $_2$] (Analar No.10305) استفاده شد. همچنین از اسید فسفریک [H $_3$ PO $_4$] (Analar No.10173) به‌عنوان تامین کننده فسفات در ساختار رسوب‌ها آپاتیته دارای یون فلز سنگین و همچنین برای سنتز کلسیم هیدروکسی آپاتیت استفاده شد. از نمک‌های سولفات نیکل [Ni(SO $_4$).7H $_2$ O] (Merck Art No. 6725)، و نترات سرب [Pb(NO $_3$) $_2$] (Merck Art No.7397) نیز برای تهیه محلول‌های آبی حاوی یون فلزات سنگین استفاده شد. برای انجام آزمایش‌ها ابتدا محلول‌های حاوی یون فسفات، کلسیم و سرب تهیه شدند. از نمک نترات کلسیم جهت تهیه محلول کلسیم و از اسید فسفریک جهت تهیه محلول حاوی یون فسفات استفاده شد. مقدار عناصر در محلول‌ها به‌گونه‌ای در نظر گرفته شد که در تمام آزمایش‌ها نسبت اتمی Ni/P، Ca/P و Pb/P برابر با ۱/۶۷ باشد. در واقع در این آزمایش، هدف این است که رقابت بین تشکیل ساختار کلسیم هیدروکسی آپاتیت و ساختار آپاتیت حاوی فلز سنگین بررسی شود. این آزمایش‌ها برای هر یون فلز سنگین در محیط‌های بازی و اسیدی انجام گرفت. در حالت اول (محیط اسیدی) در واکنشگاه محلول حاوی یون فسفات بر روی همزن قرار داده شد و محلول‌های حاوی کلسیم و یون‌های فلز سنگین به آرامی، توسط بورت و در طی مدت زمان تقریبی ۱۰۰ دقیقه به آن اضافه شدند. در حالت دوم (محیط بازی) واکنشگاه حاوی محلول کلسیم بر روی همزن قرار داده شد و محلول‌های حاوی یون فسفات و یون‌های فلز سنگین به آرامی، توسط بورت و در طی مدت زمان تقریبی ۱۰۰ دقیقه به آن اضافه شدند. در هر حالت، رسوب‌ها توسط کاغذ صافی و سانتریفیوژ از محلول جدا شده و در خشک کن، خشک شدند. در واقع در حالت اول، جذب

در میکروسکوپ الکترونی عبوری عناصر موجود در هر نمونه تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش فرآیند حضور همزمان یونهای کلسیم در کنار یونهای فلزات سنگین سرب و نیکل در محلول و اثر آن بر حذف این یونها و نیز ساختار رسوب احتمالی تشکیل شده انجام شده است. همچنین تشکیل رسوب ناشی از روش اسید و باز در دو محیط بازی و اسیدی بررسی شده است. در آزمایشهایی که در محیط اسیدی انجام گرفت، محلول اسید فسفریک در محفظه واکنشگاه قرار داشت و محلولهای حاوی کلسیم و یونهای سرب و نیکل به صورت قطره قطره به آن اضافه شد. همچنین در آزمایشهایی که در محیط بازی انجام شد، محلول نترات کلسیم در محفظه واکنشگاه قرار داده شد و محلولهای حاوی یون فسفات و یونهای سرب و نیکل به-

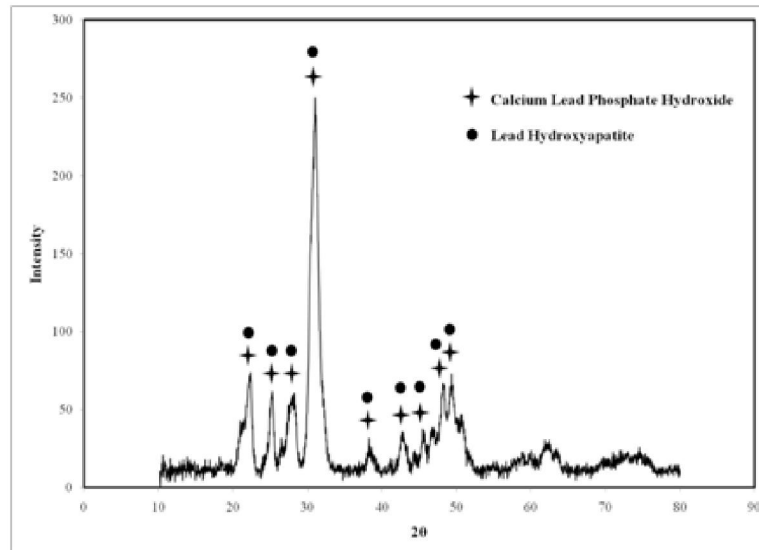
صورت قطره قطره به آن اضافه شد. نتایج آزمون طیف سنجی جذب اتمی (AAS) از محلول حاوی واکنشگاه در دو حالت محیط اسیدی و بازی در جدول (۱) نشان داده شده است. همانطور که از نتایج جدول (۱) دیده میشود، در محیط واکنش بازی یونهای نیکل و سرب به طور کامل حذف شده-اند، در حالی که در محیط اسیدی هیچ یک از یونهای سرب و نیکل از محلول آبی حذف نشده است. در آزمایشهای انجام گرفته در محیط اسیدی هیچ گونه رسوبی تشکیل نشد، اما در آزمایشهای محیط بازی، مربوط به یونهای سرب و نیکل رسوبهایی تشکیل شد که به ترتیب در شکلهای (۱) و (۲) طیف پراش پرتو X مربوط به آنها نشان داده شده است. این رسوبها پس از انجام آزمایش جمع آوری و در دمای 90°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و سپس مورد آنالیز پراش پرتو X قرار گرفت.

جدول ۱. نتایج AAS محلول حاوی واکنشگاه در دو حالت محیط اسیدی و بازی

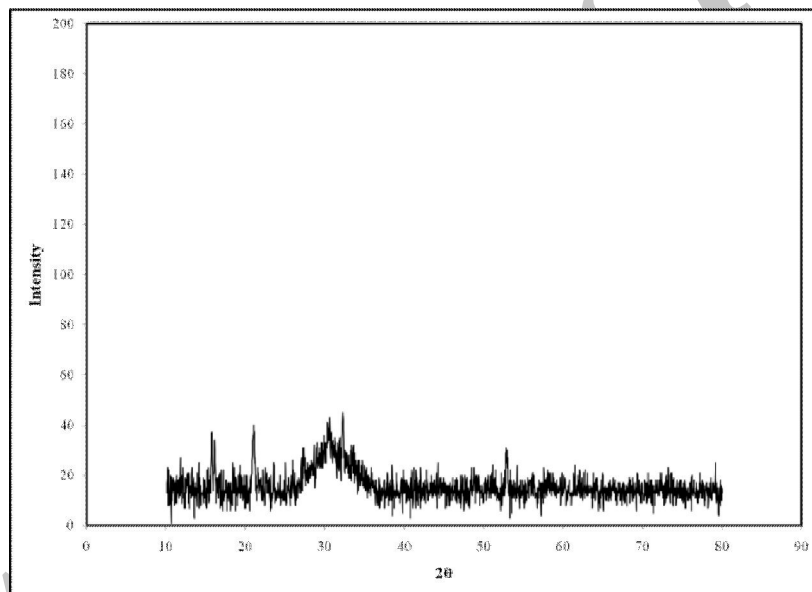
نیکل	سرب	
۱۰۰ ppm	۳۰۰ ppm	غلظت یون فلزی پیش از آزمایش رسوب دهی (آغاز آزمایش)
۰	۰	غلظت یون فلزی بعد از آزمایش رسوب دهی در حالت بازی (پایان آزمایش)
۱۰۰ ppm	۳۰۰ ppm	غلظت یون فلزی بعد از آزمایش رسوب دهی در حالت اسیدی (پایان آزمایش)

تشکیل رسوبی با ساختار دقیقاً مشابه با کانیهای آپاتیتی است. نتایج بررسی الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به رسوب نیکل که در شکل (۲)، آمده است، نشان میدهد که رسوب به دست آمده به صورت آمورف و فاقد ساختار بلورین است. همانطور که در این شکل دیده میشود پیک پراش مشخصی در الگوی پراش این رسوب دیده نمیشود. این امر را میتوان به اندازه بسیار ریز این رسوبها و یا ماهیت آمورف آنها نسبت داد. باید اشاره کرد که تشکیل رسوبهای آمورف یکی از پدیدههایی است که برخی مواقع در روش رسوب دهی شیمیایی دیده میشود. هرچند علت دقیق تشکیل رسوبهای آمورف در روش رسوب دهی به طور روشن مشخص نیست، اما اشاره شده است که تشکیل بسیار سریع این رسوبها نیز میتواند علت آمورف شدن آنها باشد.

نتایج بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل (۱) مربوط به رسوب حاوی سرب نشان میدهد که رسوب تشکیل شده در آزمایش حذف سرب در محیط بازی با دو فاز بلورین هیدروکسید فسفات سرب کلسیم (Calcium Lead Phosphate Hydroxide) [Xpert Ref code: 00-040-1496] و هیدروکسی آپاتیت سرب [Xpert Ref code: 00-051-1648] (Lead Hydroxyapatite) تطابق کامل دارند. ترکیب فاز اول به صورت $\text{Ca}_{5.5}\text{Pb}_{4.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ و ترکیب فاز دوم به صورت $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ است. همانطور که دیده میشود هر دو فاز دارای ترکیبی مشابه کلسیم هیدروکسی آپاتیت هستند و تنها در تعداد و نوع اتمی که در مواضع کلسیمی قرار میگیرد با هم تفاوت دارند. بررسی بیشتر نشان میدهد که این دو فاز هردو دارای ساختار هگزاگونال هستند که این مطلب نیز نشان دهنده



شکل ۱. طیف پراش پرتو X رسوب حاوی سرب از آزمایش حذف با استفاده از رسوب دهنده های فسفاتی و کلسیمی به روش اسید و باز در محیط بازی (دمای خشک کردن 24.90°C ساعت)

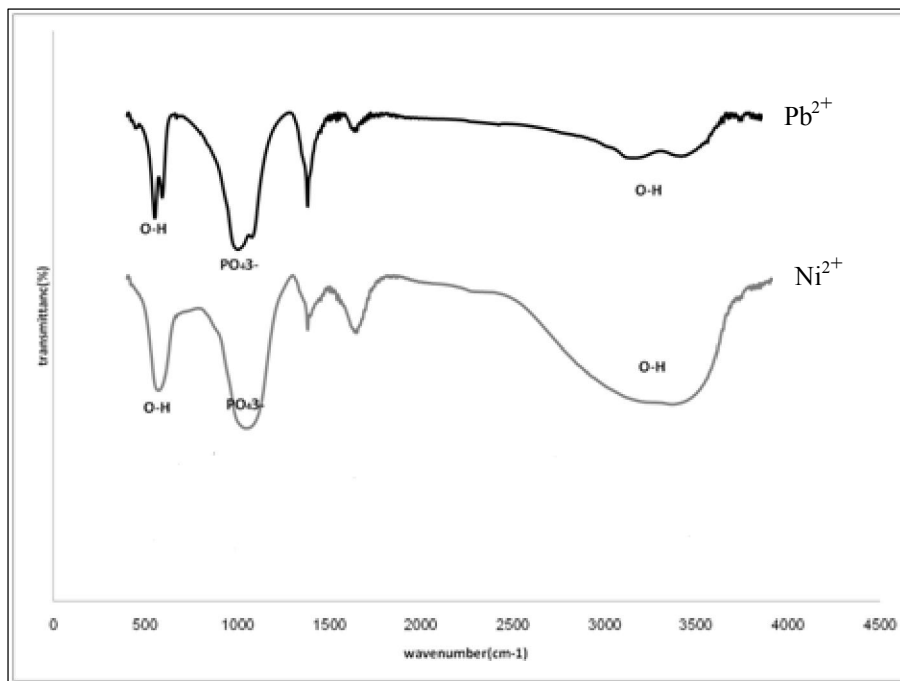


شکل ۲. طیف پراش پرتو X رسوب حاوی نیکل از آزمایش حذف با استفاده از رسوب دهنده های فسفاتی و کلسیمی به روش اسید و باز در محیط بازی (دمای خشک کردن 24.90°C ساعت)

به منظور بررسی ماهیت پیوندهای رسوب تشکیل شده، از طیف سنتزی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد که الگوی FT-IR به دست آمده در شکل (۳) نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود، طیف های FT-IR رسوب های حاوی نیکل و سرب بسیار شبیه به طیف هیدروکسی آپاتیت هستند. در این الگوها، پیک شدیدی در نزدیکی 1000 cm^{-1} دیده می شود که مربوط به ارتعاش کششی P-O است و می توان آن را به گروه های PO_4^{3-} موجود در رسوب های به دست آمده نسبت داد. همچنین پیک پهن موجود در محدوده بین 3100 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} متعلق به گروه های OH در رسوب ها است. این پیک در موارد دیگر هم دیده و اشاره شده است که شدت کم این پیک پهن ممکن است به دلیل بلورینگی ضعیف فاز آپاتیتی رسوب یافته و یا حضور ناخالصی های دیگری مانند کلسیم فسفات هیدرات در رسوب تشکیل شده باشد [۹]. پیک موجود در 1649 cm^{-1} نیز به مولکول های آبی که درون ساختار بلورین رسوب جذب (یا مسدود) شده اند نسبت داده می شود [۱۰]. وجود پیک در 1460 cm^{-1} نیز نشان دهنده حضور پیوندهای کربنات باقیمانده در ساختار رسوب است. حضور

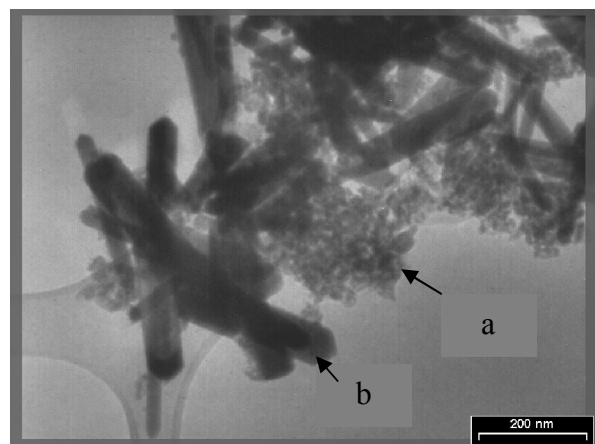
به منظور بررسی ماهیت پیوندهای رسوب تشکیل شده، از طیف سنتزی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد که الگوی FT-IR به دست آمده در شکل (۳) نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود، طیف های FT-IR رسوب های حاوی نیکل و سرب بسیار شبیه به طیف هیدروکسی آپاتیت هستند. در این الگوها، پیک شدیدی در نزدیکی 1000 cm^{-1} دیده می شود که مربوط به ارتعاش کششی P-O است و می توان آن را به گروه های PO_4^{3-} موجود در رسوب های به دست آمده نسبت داد. همچنین پیک پهن موجود در محدوده بین 3100 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} متعلق به گروه های OH در رسوب ها است. این پیک در موارد دیگر هم دیده و اشاره شده است که شدت کم این پیک پهن ممکن است به دلیل بلورینگی ضعیف فاز آپاتیتی رسوب یافته و یا حضور ناخالصی های دیگری مانند کلسیم فسفات هیدرات در رسوب تشکیل شده باشد [۹]. پیک موجود در 1649 cm^{-1} نیز به مولکول های آبی که درون ساختار بلورین رسوب جذب (یا مسدود) شده اند نسبت داده می شود [۱۰]. وجود پیک در 1460 cm^{-1} نیز نشان دهنده حضور پیوندهای کربنات باقیمانده در ساختار رسوب است. حضور

این کربنات‌ها می‌تواند ناشی از فعل و انفعال رسوب تشکیل شده با هوا باشد.



شکل ۳. طیف FT-IR رسوب تشکیل شده در آزمایش حذف یون‌های سرب و نیکل با استفاده از رسوب دهنده‌های فسفاتی و کلسیمی در محیط بازی (دمای خشک کردن 90°C ، ۲۴ ساعت)

دیگری ذرات میله‌ای شکل با طول‌های متفاوت بین ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر (شکل ۴-b). برای تعیین عناصر موجود در هر ساختار، ذرات موجود به صورت جداگانه با استفاده از امکانات جانبی دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد آنالیز طیف سنجی تفکیک انرژی قرار گرفت. در شکل (۵-a و b) به ترتیب تصویر طیف‌سنجی تفکیک انرژی ذرات بی‌نظم و ذرات میله‌ای شکل دیده می‌شود. با توجه به این الگوها، مشخص است که ذرات بی‌نظم دارای عناصر کلسیم، فسفر، اکسیژن و سرب بوده، پس این ذرات را می‌توان همان ذرات مربوط به فاز هیدروکسید فسفات کلسیم سرب دانست که دارای همان ساختار هیدروکسی آپاتیت بوده و سازوکار تعویض یونی به طور کامل در آن صورت نگرفته و فقط جذب سطحی سرب و تعویض کاتیونی محدود در آنها صورت گرفته است. در عوض الگوی مربوط به ذرات میله‌ای شکل تنها دارای عناصر فسفر، اکسیژن و سرب بوده و هیچ‌گونه پیک مربوط به کلسیم در آن دیده نشده است. این فاز میله‌ای شکل را می‌توان هیدروکسی پیرومرفیت یا همان هیدروکسی آپاتیت سرب دانست که در

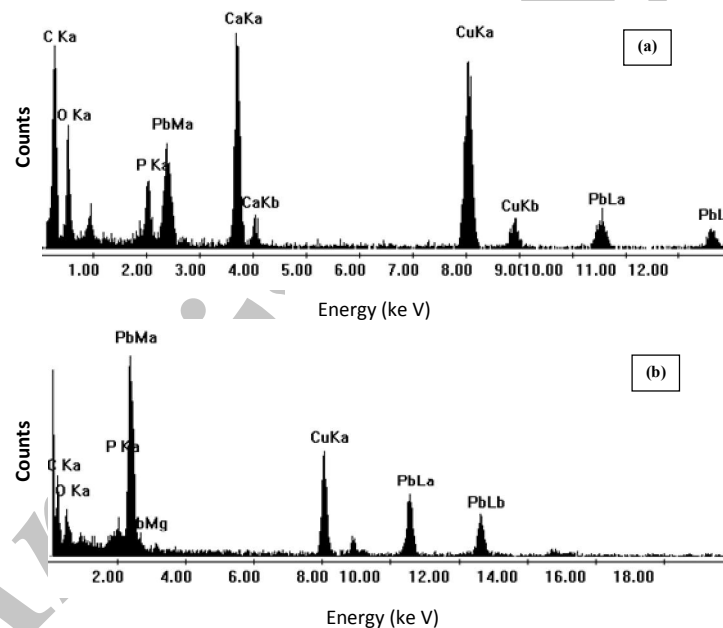


شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ساختار نانو بلورک‌های آپاتیتی پس از جذب یون سرب با استفاده از رسوب دهنده‌های فسفاتی و کلسیمی به روش اسید و باز در محیط بازی

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودر نانو بلورک ساختار هیدروکسی آپاتیت پس از جذب یون سرب در شکل (۴) ارائه شده است. با توجه به این تصویر، دو نوع مرفولوژی قابل تشخیص خواهد بود. یکی ذراتی با شکل‌های نامنظم و دارای اندازه ذراتی در حدود ۲۰-۳۰ نانومتر (شکل ۴-a) و

الکترونی عبوری مورد آنالیز طیف سنجی تفکیک انرژی قرار گرفت. در شکل (۶-ب) تصویر طیف سنجی تفکیک انرژی ذرات بی نظم دیده می شود. با توجه به این الگو مشخص است که ذرات بی نظم دارای عناصر کلسیم، فسفر، اکسیژن و نیکل می باشند پس این ذرات را می توان همان ذرات مربوط به فاز $Ni_xCa_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$ دانست که دارای همان ساختار هیدروکسی آپاتیت بوده و سازوکار تعویض یونی به طور کامل در آن صورت نگرفته و فقط جذب سطحی نیکل و تعویض کاتیونی محدود در آنها صورت گرفته است.

نتیجه جایگزینی کامل یون های کلسیم توسط یون های سرب دو ظرفیتی پدید آمده است. لازم به اشاره است که پیک مربوط به کربن مربوط به فیلم های کربنی مورد استفاده است که سوسپانسیون پودر مورد آنالیز بر روی آن ریخته می شود و پیک های مربوط به عنصر مس ناشی از شبکه فلزی است که پودرها جهت آنالیز بر روی آن قرار می گیرند. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودر نانو بلورک هیدروکسی آپاتیت پس از جذب و رسوب دهی یون نیکل در شکل (۶-ا) ارایه شده است. با توجه به تصویر ذراتی باشکل های نامنظم و دارای اندازه ذراتی در حدود ۳۰-۴۰ نانومتر قابل تشخیص خواهد بود. جهت تعیین عناصر موجود در ساختار ذرات موجود با استفاده از امکانات جانبی دستگاه میکروسکوپ

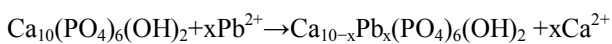


شکل ۵. تصویر طیف سنجی تفکیک انرژی (a) ذرات بی نظم و (b) ذرات میله ای شکل ساختار نانو بلورک های آپاتیتی پس از جذب یون سرب با استفاده از رسوب دهنده های فسفاتی و کلسیمی به روش اسید و باز در محیط بازی

محلول تشکیل شده و سپس از طریق جذب سطحی یون های سرب و نیکل را به سطح خود جذب کرده است. تبادل یونی یون های فلز سنگین با اتم های کلسیم موجود در ساختار کلسیم هیدروکسی آپاتیت نیز می تواند دلیلی بر تشکیل ساختار هیدروکسی آپاتیت حاوی یون های سرب و نیکل باشد.

بررسی بیشتر علل تشکیل ساختار آپاتیتی در رسوب های به دست آمده جالب توجه است. دو سازکار برای حذف یون های سرب و نیکل از محلول های آبی در آزمایش های انجام گرفته می توان پیشنهاد داد. سازکار نخست آنست که در محلول اجزای مختلف کلسیمی و فسفاتی با یون های سرب و نیکل واکنش کرده و یون فلز سنگین را در ساختاری شبیه به ساختار هیدروکسی آپاتیت به دام انداخته اند. سازکار دومی که قابل پیشنهاد است آنست که ابتدا کلسیم هیدروکسی آپاتیت در

فاز هیدروکسید فسفات کلسیم سرب به دست آمده است. این افزایش در ابعاد ثابت‌های شبکه، ناشی از جایگزینی یون سرب با شعاع یونی بزرگتر به جای کلسیم در ساختار هیدروکسی آپاتیت است. در صورتی که جایگزینی به صورت کامل انجام شود و در یک سلول واحد از هیدروکسی آپاتیت، تمام یون‌های کلسیم با یون‌های سرب جایگزین شود، فاز هیدروکسی آپاتیت سرب تشکیل خواهد شد. ثابت‌های شبکه هیدروکسی آپاتیت سرب برابر با $a=b=0.9770$ nm و $c=0.7427$ nm است که افزایش مقدار ثابت شبکه نسبت به هیدروکسی آپاتیت همان حضور یون سرب به جای کلسیم است. اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش، وجود سازکار تعویض کاتیونی را تایید می‌کند. واکنش تعویض کاتیونی سرب با کلسیم، در فرایند جذب سرب هیدروکسی آپاتیت را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:

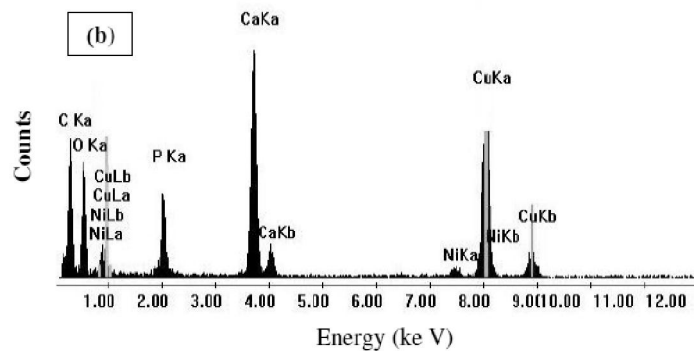
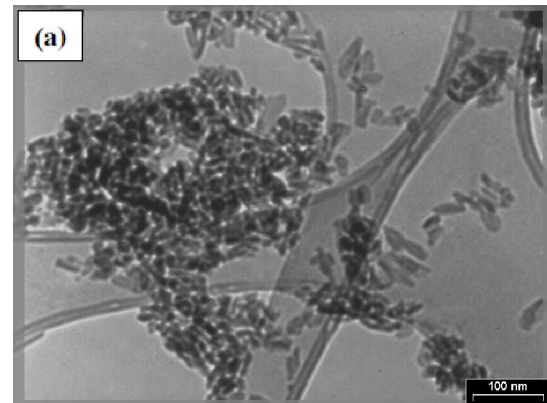


در مورد نیکل نیز می‌توان استدلالی مشابه آنچه در مورد سرب ارایه شد عنوان کرد. جایگزینی یون نیکل با شعاع یونی کوچکتر (ionic radius 0.72\AA) به جای کلسیم (ionic radius 0.99\AA) در ساختار هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده در محلول، می‌تواند عامل اصلی یون‌های نیکل از محلول آبی باشد. واکنش تعویض کاتیونی نیکل با کلسیم در فرایند جذب نیکل توسط نانوبلورک‌های هیدروکسی آپاتیت را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:



۴- نتیجه گیری

نتایج به دست آمده در این پژوهش نشان داد که استفاده از روش اسید و باز جهت تشکیل ساختار آپاتیتی در حضور عناصر سنگین سرب و نیکل در کنار کلسیم و در محیط بازی منجر به حذف موثر یون‌های سرب و نیکل از محلول‌های آبی می‌شود، رسوب‌های حاوی یون فلز سنگین دو ظرفیتی دارای ساختاری مشابه کانی‌های آپاتیت هستند. سازکار حذف یون‌های سرب و نیکل به دو صورت پیشنهاد شد. نخست تشکیل



شکل ۶. (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (b) تصویر طیف ستیجی تفکیک انرژی ساختار نانو بلورک‌های آپاتیتی پس از جذب یون نیکل با استفاده از رسوب دهنده های فسفاتی و کلسیمی به روش اسید و باز در محیط بازی

هیدروکسی آپاتیت عموماً جهت تعویض کاتیونی، به دلیل حضور یون کلسیم دو ظرفیتی در ساختار خود، تمایل به جذب و تعویض کاتیون‌های دو ظرفیتی دارد. شعاع یون سرب (1.18\AA) اختلاف کمی با شعاع یون کلسیم (1.14\AA) داشته و بدین جهت یون سرب یون مناسبی جهت تعویض کاتیونی در شبکه بلورین هیدروکسی آپاتیت است. در قسمت آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس رسوب حاوی سرب مشخص شد که فازهای هیدروکسی آپاتیت سرب و هیدروکسید فسفات کلسیم سرب که هر دو دارای ساختار بلورین هگزاگونال هستند، فازهای رسوب به دست آمده را تشکیل می‌دهند. در حقیقت، فازهای شناسایی شده دارای ساختار هیدروکسی آپاتیتی هستند و تنها به دلیل جایگزین شدن یون سرب به جای کلسیم، تغییراتی در ثابت‌های شبکه سلول واحد هیدروکسی آپاتیت پدید آمده است. ثابت‌های شبکه سلول واحد هیدروکسی آپاتیت برابر با $a=b=0.9424$ nm و $c=0.6879$ nm است، در حالی که $a=b=0.9880$ nm و $c=0.7417$ nm ثابت‌های شبکه

رسوبی با ساختار آپاتیتی از یون فلز سنگین و دوم تشکیل کلسیم هیدروکسی آپاتیت و سپس جذب سطحی یونهای نیکل و سرب در سطح هیدروکسی آپاتیت و تعویض کاتیونی یون فلز سنگین با یون کلسیم.

مراجع

1. Luckey, T.D., et.al, Heavy metal Toxicity Safety and Hormology, *Georg Thieme Publishers*, (1975).
۲. عباس پور، مجید، مهندسی محیط زیست، ۱۳۸۳، جلد اول، مرکز انتشارات علمی دانشگاه آزاد اسلامی
3. Bailliez, S., et.al, Removal of lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent, *Process safety and environmental protection*, 2004, 82(B2), 175-180
4. Mobasherpour, I., et.al, Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite, *Desalination*, 2011, 266, 142-148.
5. Mobasherpour, I. et.al, Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano-crystalline calcium hydroxyapatite, *Journal of Saudi chemical society*, 2011, 15, 105-112.
6. Liao, D., et.al, Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste, *Journal of hazardous materials*, 2010, 177, 126-130.
7. Minh, D.P., et.al, Hydroxyapatite gel for the improved removal of Pb^{2+} ions from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232, 128-138.
8. Wang, J., et.al, In situ grown of nano-hydroxyapatite on magnetic CaAl-layered double hydroxides and its application in uranium removal, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 193-194, 372-380
9. Wang C.C., et.al, Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280, 27-35.
10. Castaldi, P., et.al, Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste), *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175, 172-178.