

## بررسی امکان حذف برخی از یون‌های فلزات سنگین از آب با استفاده از نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با آهن

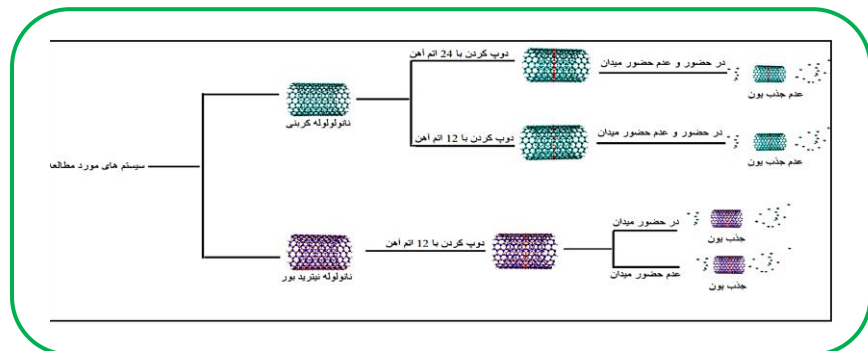
زینب قاسمی، فرزانه فرزاد\*، علی زراعتکارمقدم، آمنه زابلی ارباب دین محمد، فاطمه طلایی و افسانه قهاری  
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، پردیس علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۲ دی، ۱۴۰۲

تاریخ دریافت: ۱۵ فروردین، ۱۴۰۲

**چکیده:** در مطالعه حاضر، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی، نانولوله‌های بور نیتريد و گونه‌های دوپه شده این نانولوله‌ها با آهن، در غیاب و در حضور میدان الکتریکی برای حذف یون‌های سرب، کادمیوم و کروم استفاده شده است. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که در بین نانولوله‌های بررسی شده، ظرفیت جذب به‌طور قابل توجهی با دوپه کردن ۱۲ اتم آهن در نانولوله بور نیتريد بهبود یافته است در صورتی که برهم‌کنش دیگر نانولوله‌ها با یون‌های مورد بررسی ناچیز است. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهد که برهم‌کنش بین نانولوله بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن و یون‌های تحت بررسی با اعمال میدان الکتریکی قوی‌تر شده که می‌توان نتیجه گرفت، اعمال میدان سبب جذب یون‌ها بر روی سطح بستر می‌شود. این نتایج توسط داده‌های به‌دست آمده از آنالیزهای MSD و RDF نیز تایید شده است به‌طوری‌که ضرایب نفوذ به‌دست آمده از آنالیز MSD برای نانولوله بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن در حضور میدان الکتریکی کاهش می‌یابد. هم‌چنین پیک‌های RDF مربوط به برهم‌کنش یون‌های بررسی شده با نانولوله در حضور میدان در فواصل نزدیک و با شدت بیشتر نسبت به زمانی که میدان اعمال نشده، ظاهر می‌گردند.

**کلید واژه:** حذف فلزات سنگین، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، میدان الکتریکی، نانولوله کربنی، نانولوله بور نیتريد



به‌طور کلی فلزات سنگین چگالی بیشتر از ۵ گرم بر سانتی-متر مکعب و جرم اتمی بین ۶۳/۵ تا ۲۰۰/۶ را دارا هستند. اگر چه برخی از این فلزات سنگین مانند آهن، کبالت، مس و روی برای زندگی انسان و موجودات زنده ضروری هستند، با این وجود اگر غلظت آن‌ها از آستانه استانداردهای تعریف شده بیشتر شود، اثرات خطرناکی بر سلامت جان‌داران خواهند داشت [۳]. سرب فلزی سنگین، خطرناک و غیر قابل تجزیه است که به‌راحتی در بدن انسان تجمع می‌یابد. قرار گرفتن در معرض

### ۱- مقدمه

آب پاکیزه، یکی از مهم‌ترین عوامل برای حفظ حیات همه موجودات زنده است و تأثیر قابل توجهی بر تمام جنبه‌های زندگی انسان از جمله سلامت، غذا، انرژی و اقتصاد دارد [۱]. متأسفانه به‌دلیل فعالیت صنایع مختلف، آلاینده‌های زیادی مانند رنگ‌ها و فلزات سنگین وارد منابع آب می‌شوند [۲].

از خود نشان می‌دهند. به‌عنوان مثال به‌دلیل اندازه کوچک، این مواد دارای مساحت سطح بزرگ و نسبت سطح به حجم بالایی هستند. همچنین اندازه کوچک نانومواد، جذب اتم‌های موجود در سطح و واکنش با سایر اتم‌ها را آسان می‌کند. بنابراین می‌توان از نانومواد به‌عنوان جاذب انواع آلاینده‌ها مانند رنگ‌ها و فلزات سنگین استفاده نمود [۱۳ و ۱۴]. از نانومواد مختلفی مانند زئولیت‌ها، دندریمرها، نانولوله‌های کربنی، نانولوله‌های بور نیتريد می‌توان برای حذف فلزات سنگین استفاده نمود [۱۵]. نانولوله‌های کربنی به‌دلیل سطح وسیع، چگالی کم، ساختار متخلخل، ظرفیت جذب بالا، سینتیک جذب سریع و برهم‌کنش قوی با مولکول‌های آلاینده به میزان گسترده‌ای برای حذف آلاینده‌های مختلف از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سینتیک جذب سریع نانولوله‌های کربنی عمدتاً به‌دلیل مکان‌های جذب بسیار قابل دسترس و فاصله کوتاه انتشار درون ذره است [۱۶ و ۱۷].

در سال‌های گذشته شاهد رشد عظیمی در بسیاری از جنبه‌های نانولوله‌های کربنی دوپه شده بوده‌ایم. ایده دوپه کردن نانولوله‌های کربنی از میکروالکترونیک نشأت گرفته است و برخی از کاربردهای آن توسعه یافته است. در سال‌های اخیر، نانولوله‌های کربنی با فلزاتی مانند آهن، کبالت و نیکل دوپه شده‌اند و به‌دلیل خواصی مانند خواص الکترونیکی، مغناطیسی و نوری غیرخطی و همچنین کاربردهای بالقوه در ذخیره‌سازی داده‌های مغناطیسی، توجه بسیاری از محققان را به‌خود جلب کرده‌اند [۱۷ و ۱۸].

نانولوله‌های بور نیتريد از نظر ساختاری مشابه نانولوله‌های کربنی هستند با این تفاوت که اتم‌های کربن به‌طور متناوب توسط اتم‌های نیتروژن و بور جایگزین می‌شوند [۱۹]. اخیراً، تحقیقات روی نانولوله‌های بور نیتريد برتری این نانولوله‌ها را به‌دلیل برخی خواص مانند مقاومت بسیار بالا در برابر پیچش، گزینش‌پذیری برای جداسازی یون، رسانایی و پایداری حرارتی در دماهای بالا نسبت به نانولوله‌های کربنی نشان داده است. چنین مزایایی منجر به این فرضیه می‌شود که نانولوله‌های بور نیتريد یک جایگزین مناسب برای نانولوله‌های کربنی هستند.

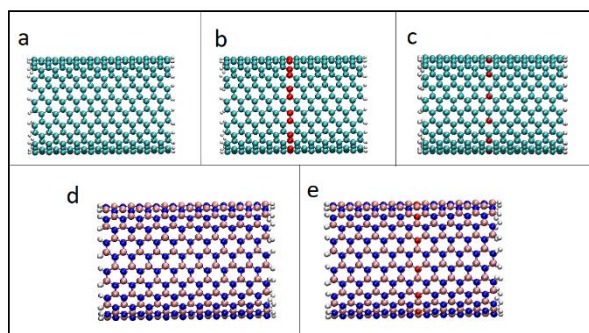
آروشه و همکاران عملکرد نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های بور نیتريد را برای نانوفیلتراسیون روی، کادمیوم، جیوه، سرب و آهن در حضور میدان الکتریکی بررسی کردند. نتایج نشان داد که نانولوله‌های بور نیتريد به‌دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی

سرب به سیستم عصبی، کبد و کلیه‌ها آسیب رسانده و باعث انواع سرطان‌ها، کم‌خونی، بیماری کلیوی و عقب ماندگی ذهنی می‌شود [۴ و ۵]. کادمیوم نیز به‌عنوان یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین، عنصری بسیار سمی بوده و یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های اصلی آب آشامیدنی می‌باشد. کادمیوم عمدتاً در کلیه‌ها تجمع یافته و نیمه عمر زیستی نسبتاً طولانی در بدن انسان (بین ۱۰ تا ۳۵ سال) دارد [۶]. فلز سنگین خطرناک دیگری که می‌توان نام برد، کروم است که در ذخایر طبیعی یافت می‌شود و یکی از فراوان‌ترین عناصر پوسته زمین است. کروم به‌طور طبیعی در حالت‌های اکسایش مختلف  $+۲$ ،  $+۳$  و  $+۶$  وجود دارد، که از بین آن‌ها کروم سه ظرفیتی (III) و کروم شش ظرفیتی (VI) پایدارترین اشکال آن در طبیعت هستند و می‌توانند باعث بروز اسهال شدید، استفراغ، احتقان ریوی، آسیب کبدی و کلیوی شوند [۷].

همان‌طور که گفته شد، فلزات سنگین بسیار سمی و خطرناک بوده و بنابراین حذف این یون‌ها از آب به‌عنوان یک مسئله حیاتی در نظر گرفته می‌شود. از روش‌های متعددی مانند تبادل یونی، حذف الکتروشیمیایی، رسوب شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، جذب و غیره برای حذف این فلزات استفاده می‌شود [۸]. روش جذب به‌دلیل قابلیت حذف آلاینده‌ها حتی در غلظت‌های بسیار کم و در دسترس بودن مواد اولیه برای ساخت جاذب، روشی مناسب برای حذف یون‌های فلزات سنگین از آب می‌باشد [۹]. در این روش انتخاب مناسب‌ترین جاذب بسیار مهم بوده و تعیین کننده کارایی فرایند جذب است. یک جاذب خوب باید از مزایایی از قبیل سطح ویژه بزرگ، مکان‌های جذب عالی، برهم‌کنش‌های سطحی متنوع، جذب سریع و قیمت پایین برخوردار باشد [۱۰]. کیتوزان اصلاح شده، اکسیدهای منگنز، پوسته بادام زمینی، زیست توده دانه‌ای، خاکستر بادی، مواد پلیمری، خاک رس و کربن فعال از جمله انواع مختلف جاذب هستند که از آن‌ها برای حذف فلزات سنگین استفاده می‌شود. با این حال، همه این جاذب‌ها محدودیت‌هایی مانند ظرفیت جذب پایین، اثربخشی و کارایی کم جهت حذف فلزات سنگین را دارند.

در میان جاذب‌ها، نانومواد به‌دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی قابل توجه، بیشترین کاربرد را دارند [۱۱]. نانومواد دارای ابعاد خارجی یا سطح داخلی در ابعاد نانو ( $1-100\text{nm}$ ) هستند [۱۲]. در مقیاس نانو، مواد ویژگی‌های منحصر به فردی

منظور، ابتدا هر دو ساختار تک‌جداره نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های بور نیتريد با کایرالیتته (۱۲،۱۲)، طول حدود ۲/۵ نانومتر و قطر حدود ۱/۶۴ نانومتر با نرم‌افزار VMD مدل‌سازی شدند. نانولوله‌های کربنی شامل ۵۰۴ اتم کربن و ۴۸ اتم هیدروژن و نانولوله‌های بور نیتريد شامل ۲۴۰ اتم بور، ۲۴۰ اتم نیتروژن و ۴۸ اتم هیدروژن می‌باشد. برای دوپه کردن نانولوله‌های کربنی، ابتدا ۲۴ اتم آهن با تمام اتم‌های یکی از ردیف‌های میانی نانولوله‌ها در راستای قطر جایگزین شدند و سپس بار دیگر برای بررسی تاثیر درصد آهن دوپه شده بر فرایند جذب یون‌ها، ۱۲ اتم آهن با اتم‌های یکی از ردیف‌های میانی نانولوله‌ها در راستای قطر به صورت یکی در میان جایگزین شدند. هم‌چنین برای دوپه کردن نانولوله‌های بور نیتريد، ۱۲ اتم آهن با تمام اتم‌های یکی از ردیف‌های میانی نانولوله‌ها در راستای قطر جایگزین شدند. شمایی از این نانولوله‌ها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱: ساختار (a) نانولوله کربنی (b) نانولوله کربنی دوپه شده با ۲۴ اتم آهن (c) نانولوله کربنی دوپه شده با ۱۲ اتم آهن (d) نانولوله بور نیتريد (e) نانولوله بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن

بنابراین لازم است که در ابتدا پنج سیستم به-گونه‌ای که در آن‌ها به‌طور جداگانه: نانولوله‌های کربنی، نانولوله‌های کربنی دوپه شده با ۲۴ اتم آهن، نانولوله‌های کربنی دوپه شده با ۱۲ اتم آهن، نانولوله‌های بور نیتريد، نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن در مرکز یک جعبه شبیه‌سازی با ابعاد  $8 \text{ nm} \times 6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$  قرار داده شود. پس از آن، ۲۰ یون سرب، ۲۰ یون کادمیوم و ۲۰ یون کروم به صورت تصادفی به هر سیستم اضافه می‌گردد. برای بررسی تأثیر میدان الکتریکی بر فرآیند جذب، پنج سیستم دیگر طراحی و میدان الکتریکی با قدرت  $3 \text{ v/nm}$  اعمال خواهد شد. برای لحاظ نمودن اثر

عملکرد بهتری دارد [۲۰]. هم‌چنین عظمت و همکاران توانایی نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های بور نیتريد به‌عنوان غشاء برای حذف یون‌های سرب، مس و جیوه در حضور میدان الکتریکی را بررسی کردند و دریافتند که نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های بور نیتريد توانایی قابل توجهی در حذف فلزات سنگین دارند [۲۱].

یکی از روش‌های موثر برای بهبود خواص نانولوله‌های بور نیتريد، دوپه کردن این نانوساختارها با اتم‌های مختلف است. دوپه کردن اتم‌های مختلف، به‌ویژه اتم‌های فلزات واسطه، به نانولوله‌های بور نیتريد، واکنش‌پذیری شیمیایی آن‌ها را افزایش می‌دهد و به‌طور موثری خواص الکترونیکی آن‌ها را نیز تغییر می‌دهد [۲۲ و ۲۳]. لی و همکاران از نانومواد بور نیتريد که توسط هترواتم‌های مس (Cu-BN) دوپه شده بودند برای تخریب آلاینده‌های نسوز استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که این مواد با ایجاد یک میدان الکتریکی داخلی باعث تجزیه مواد آلی از جمله بیس‌فنول‌ها می‌شوند [۲۴]. فرمانزاده و همکاران در یک مطالعه محاسباتی توانایی نانولوله‌های بور نیتريد بکر و بور نیتريد دوپه شده با آهن را در جذب دو آفت‌کش بررسی کردند. مطالعات آن‌ها نشان داد که دوپینگ آهن روی نانولوله‌های بور نیتريد باعث افزایش کارایی آن‌ها می‌شود [۲۲]. هم‌چنین وانگ و همکاران در یک مطالعه نظری برای حذف آلاینده‌های آلی بسیار سمی، از نانولوله‌های بور نیتريد بکر و بور نیتريد دوپه شده با نیکل استفاده کردند و دریافتند که نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با نیکل در مقایسه با نانولوله‌های بور نیتريد بکر، انرژی جذب بیشتر و برهم‌کنش قوی‌تری نسبت به آلاینده‌ها دارند [۲۵].

در این تحقیق، اثر دوپه کردن آهن به نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های بور نیتريد در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی جهت حذف یون‌های فلزات سنگین سرب، کادمیوم و کروم بررسی می‌شود.

## ۲- روش‌های تجربی و تئوری

### ۲-۱- روش انجام محاسبات

در این کار، جذب یون‌های  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Cr}^{3+}$  بر روی نانولوله‌های کربنی، نانولوله‌های بور نیتريد، نانولوله کربنی دوپه شده با آهن و نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با آهن با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) بررسی می‌گردد. به این

مقادیر انرژی الکترواستاتیک به کمک رابطه ۱ محاسبه شد:

$$E_{ele} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

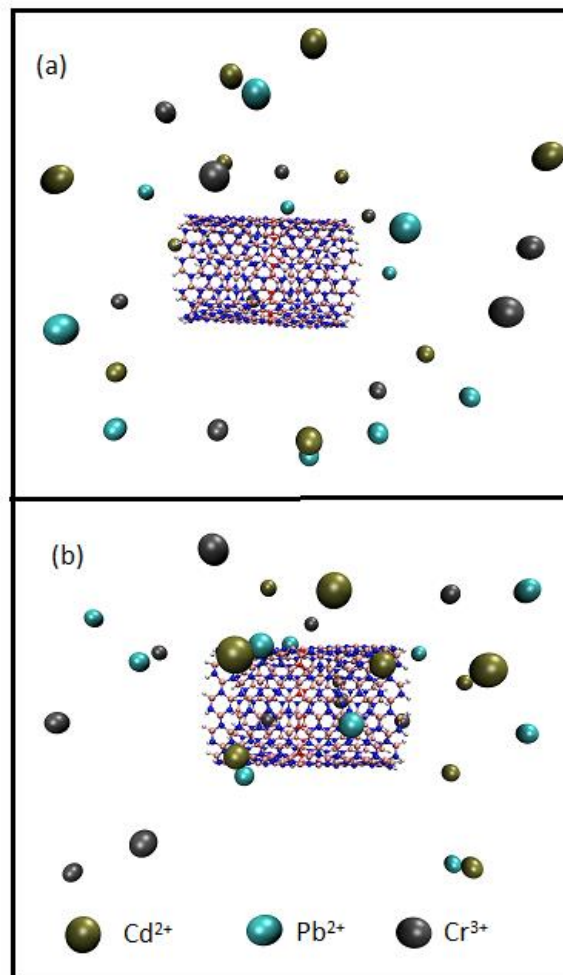
که در اینجا  $q_i$  بار جزئی اتم  $i$ ،  $\epsilon_0$  ضریب گذردهی خلاء و  $r_{ij}$  فاصله بین اتم‌های  $i$  و  $j$  می‌باشد.

ساختار اولیه برای ده سیستم پس از به حداقل رساندن انرژی با استفاده از الگوریتم *steepest descent* به دست آمد [۳۱]. شبیه‌سازی MD برای همه سیستم‌ها در شرایط هنگرد هم‌دما-هم‌فشار در دمای ۳۱۰ کلوین و فشار ۱ بار با استفاده از نرم‌افزار GROMACS نسخه ۵.۱.۴ انجام شد [۳۲]. دما با استفاده از ترموستات V-Rescale و فشار با استفاده از باروستات Berendsen کنترل شده است [۳۳ و ۳۴]. برای ادغام معادلات حرکت نیوتن از الگوریتم *leap frog* در گام زمانی 2fs استفاده شد. برای محدود کردن تمام پیوندها در مدت زمان تعادل از الگوریتم LINCS استفاده گردید. شرایط مرزی دوره‌ای در هر سه جهت اعمال شد. برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک دوربرد با استفاده از روش مش ذرات Ewald تصحیح می‌گردد. برای اطمینان از این‌که ساختار نهایی در حالت تعادل باقی مانده است، انرژی پتانسیل و دما در طول اجرای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (75ns) کنترل شد. در نهایت، خروجی مسیر MD با استفاده از نرم‌افزار VMD نمایش داده می‌شود [۳۵].

### ۳- نتایج

در این بخش به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، جذب یون‌های  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  بر روی نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های بور نیتريد مورد بررسی قرار خواهد گرفت. سپس، تأثیر دوپه کردن آهن بر رفتار جذبی این یون‌ها روی نانولوله‌ها ارزیابی خواهد شد. علاوه بر این برای بررسی اثر میدان الکتریکی بر فرایند جذب یون‌ها، میدان الکتریکی با قدرت ۳ v/nm- اعمال می‌گردد. در ابتدا، برای بررسی رفتار جذب یون‌ها بر روی نانولوله‌ها، مقادیر انرژی الکترواستاتیک برای تمامی سیستم‌های مورد مطالعه محاسبه و نتایج در جدول ۱ و ۲ گزارش شده است. بررسی جدول ۱ و ۲ نشان می‌دهد که مقدار انرژی الکترواستاتیک بین یون‌ها ( $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$ ) و نانولوله‌های کربنی در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی صفر است. در واقع، از آنجایی که نانولوله‌های کربنی باردار نیستند، انتظار می‌رود هیچ برهم‌کنش الکترواستاتیک بین یون‌ها و نانولوله‌های

مولکول‌های حلال در جعبه‌های شبیه‌سازی، از مدل TIP3P برای مولکول‌های آب استفاده شد [۲۶]. پس از آن، کلر به همه سیستم‌ها اضافه شد تا بار سیستم‌ها خنثی شوند.



شکل ۲: (a) نمای اولیه و (b) نمای نهایی از سیستم شبیه‌سازی شده با نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن (مولکول‌های آب و یون‌های کلر برای وضوح بیشتر نشان داده نشده‌اند).

در شکل ۲a و ۲b به عنوان نمونه عکس فوری نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن قبل و بعد از رسیدن به تعادل نشان داده شده است.

جزئیات سیستم‌های مورد مطالعه در فایل پیوست ارائه گردیده است. پارامترهای میدان نیرو برای همه اجزای شبیه‌سازی از میدان نیروی CHARMM 36 گرفته شده [۲۷] و پارامترهای میدان نیرو و بار اتم‌های بور، نیتروژن، سرب، کادمیوم و کروم از مطالعات قبلی [۲۸-۳۰] استخراج شده است.

غیاب میدان الکتریکی خارجی برهم‌کنشی وجود ندارد. از طرفی، مقادیر ناچیز انرژی‌های الکترواستاتیک در حضور میدان الکتریکی خارجی تأیید می‌کند که رفتار جذبی یون‌ها بر روی نانولوله‌های کربنی دوپه شده با ۱۲ اتم آهن با اعمال میدان الکتریکی تغییر نکرده و برهم‌کنش قابل توجهی بین یون‌ها و این نانولوله‌ها وجود ندارد. اما مقایسه مقادیر انرژی الکترواستاتیک بین یون‌ها و نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن نشان می‌دهد که مقادیر انرژی الکترواستاتیک برای این سیستم نسبت به سایر سیستم‌ها بیشتر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن، جاذب مناسبی برای جذب فلزات سنگین می‌باشد.

**جدول ۲:** میانگین انرژی الکترواستاتیک بین یون‌ها و نانولوله‌ها در حضور میدان الکتریکی

سیستم	انرژی الکترواستاتیک (kJ/mol)
CNT-EF 3 (Pb)	۰
CNT-EF 3 (Cd)	۰
CNT-EF 3 (Cr)	۰
CNT@24Fe-EF 3 (Pb)	۰/۰۰۶
CNT@24Fe-EF 3 (Cd)	۰/۰۴۲
CNT@24Fe-EF 3 (Cr)	-۰/۰۶۳
CNT@12Fe-EF 3 (Pb)	-۰/۰۰۵
CNT@12Fe-EF 3 (Cd)	-۰/۰۰۶
CNT@12Fe-EF 3 (Cr)	-۰/۰۲۲
BNNT-EF 3 (Pb)	-۰/۱۶۲
BNNT-EF 3 (Cd)	۰/۶۴۹
BNNT-EF 3 (Cr)	-۳/۶۰۷
BNNT@12Fe-EF 3 (Pb)	-۱۱۸۳۶/۶
BNNT@12Fe-EF 3 (Cd)	-۱۲۴۱۲/۷
BNNT@12Fe-EF 3 (Cr)	-۸۸۷۹/۶

مقادیر انرژی الکترواستاتیک بین نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن و یون‌های سرب، کادمیوم و کروم به ترتیب ۳۳۹۱/۲۵، ۵۰۱۸/۷۳، و ۷۳۹۵/۵۴ کیلوژول بر مول می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود یون‌های کروم به دلیل بار مثبت بیشتر، جرم مولی کمتر و تحرک یونی بیشتر

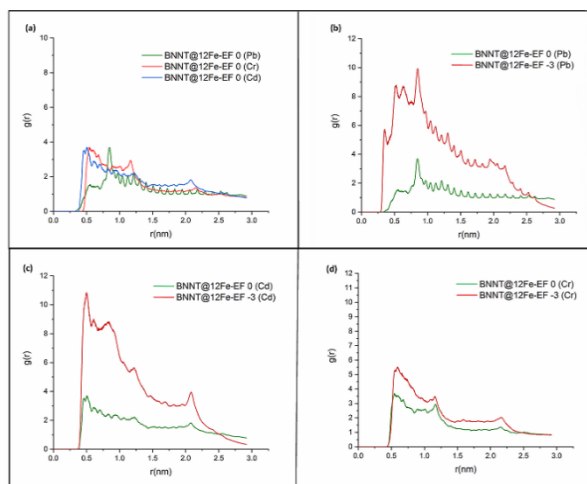
کربنی چه در حضور و چه در عدم حضور میدان الکتریکی وجود نداشته باشد. مقایسه مقادیر انرژی الکترواستاتیک به دست آمده، بین یون‌ها و نانولوله‌های بور نیتريد در غیاب میدان الکتریکی خارجی نیز نشان‌دهنده ناچیز بودن انرژی الکترواستاتیک است و مقدار این انرژی در حضور میدان الکتریکی خارجی نیز تغییر چندانی نمی‌کند. بنابراین اعمال میدان الکتریکی تأثیری بر جذب یون‌ها بر روی نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های بور نیتريد ندارد. در ادامه، جذب یون‌های  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  بر روی نانولوله‌های کربنی با ۲۴ و ۱۲ اتم آهن دوپه شده، و نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن مورد بررسی قرار گرفت.

**جدول ۱:** میانگین انرژی الکترواستاتیک بین یون‌ها و نانولوله‌ها در غیاب میدان الکتریکی

سیستم	انرژی الکترواستاتیک (kJ/mol)
CNT-EF 0 (Pb)	۰
CNT-EF 0 (Cd)	۰
CNT-EF 0 (Cr)	۰
CNT@24Fe-EF 0 (Pb)	-۱/۴۷۹
CNT@24Fe-EF 0 (Cd)	۲/۶۷۵
CNT@24Fe-EF 0 (Cr)	-۰/۰۲۶
CNT@12Fe-EF 0 (Pb)	-۰/۴۵۱
CNT@12Fe-EF 0 (Cd)	-۱/۳۸۹
CNT@12Fe-EF 0 (Cr)	-۲/۷۰۶
BNNT-EF 0 (Pb)	-۴/۹۶۴
BNNT-EF 0 (Cd)	۱۶/۰۴۴
BNNT-EF 0 (Cr)	-۶/۱۶۳
BNNT@12Fe-EF 0 (Pb)	-۳۳۹۱/۲۵
BNNT@12Fe-EF 0 (Cd)	-۵۰۱۸/۷۳
BNNT@12Fe-EF 0 (Cr)	-۷۳۹۵/۵۴

نتایج حاصل از جدول ۱ و ۲ نشان می‌دهد که مقدار انرژی الکترواستاتیک بین یون‌ها و نانولوله‌های کربنی دوپه شده با ۲۴ اتم آهن، در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی خارجی قابل صرف نظر کردن بوده و نشان‌دهنده عدم جذب یون‌ها بر روی این نانولوله‌ها است. هم‌چنین نتایج مطالعات ما نشان می‌دهد، بین یون‌ها و نانولوله‌های کربنی دوپه شده با ۱۲ اتم آهن در

به دلیل برهم کنش ضعیف تر یون های سرب با این نانولوله ها در مقایسه با یون های کادمیوم و کروم باشد. هم چنین مشاهدات نشان می دهد که، شدت پیک های RDF در حضور میدان الکتریکی برای یون های مورد مطالعه افزایش می یابد.



شکل ۳: تابع توزیع شعاعی (RDF) بین نانولوله های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن و یون های سرب، کادمیوم و کروم

بررسی شکل ۳ قسمت b آشکار می سازد که پیک های مربوط به یون های سرب در حضور میدان الکتریکی نسبت به زمانی که میدان اعمال می شود در فواصل نزدیک تری ظاهر شده و شدت پیک ها نیز به وضوح افزایش یافته که بیانگر احتمال حضور بیشتر یون ها اطراف نانولوله ها می باشد. این نتیجه قابل انتظار می باشد چرا که برهم کنش بین یون های سرب و نانولوله-ها با اعمال میدان الکتریکی افزایش یافته است. هم چنین در مورد یون های کادمیوم، به دلیل بیشتر شدن برهم کنش بین این یون ها و نانولوله ها در حضور میدان، احتمال یافتن یون های کادمیوم در فواصل نزدیک اطراف نانولوله ها افزایش می یابد (قسمت c شکل ۳). در شکل ۳ قسمت d، افزایش شدت پیک های مربوط به برهم کنش یون های کروم با نانولوله ها در فواصل نزدیک با اعمال میدان الکتریکی نشان می دهد که در عدم حضور میدان از شدت پیک ها به میزان قابل توجهی کاسته شده است. در واقع اعمال میدان باعث نزدیک شدن یون های کروم به سطح نانولوله ها شده و در نتیجه، پیک های RDF یون ها در حضور میدان الکتریکی با شدت بیشتری نسبت به زمانی که میدان اعمال نشده ظاهر می شوند. قوی ترین شدت پیک تقریباً در فاصله ۰/۵ nm و کمترین شدت پیک تقریباً در فاصله ۳ nm

نسبت به یون های سرب و کادمیوم دارای برهم کنش قوی تری با نانولوله های بور نیتريد هستند. هم چنین جدول ۱ و ۲ نشان می دهد که، انرژی الکترواستاتیک بین یون های سرب و نانولوله-های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی به ترتیب ۱۱۸۳۶/۶- و ۳۳۹۱/۲۵- کیلوژول بر مول است. بنابراین، انرژی الکترواستاتیک و برهم کنش بین یون های سرب و نانولوله ها با اعمال میدان الکتریکی افزایش یافته است. این افزایش انرژی در حضور میدان الکتریکی خارجی، برای یون های کادمیوم در این سیستم حدود ۷۳۹۰- کیلوژول بر مول می باشد، که نشان از افزایش برهم کنش یون-های کادمیوم با نانولوله ها در حضور میدان دارد. مقایسه نتایج انرژی الکترواستاتیک بین یون های کروم و نانولوله های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن در حضور و عدم حضور میدان مشخص می کند که در حضور میدان الکتریکی، انرژی به طور قابل توجهی منفی تر است. در واقع برهم کنش یون ها با این نانولوله ها در نتیجه اعمال میدان الکتریکی افزایش یافته و بنابراین می توان از میدان الکتریکی به عنوان یک نیروی محرکه برای حذف بهتر فلزات سنگین آب به کمک نانولوله های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن استفاده نمود.

### ۳-۱- تابع توزیع شعاعی (RDF)

RDF نشان دهنده احتمال یافتن اتم i در یک پوسته کروی با فاصله معین (r) از اتم j است. پروفایل  $g(r)$ ، تغییر چگالی یون ها را به عنوان تابعی از فاصله تا نانولوله توصیف می کند و به صورت رابطه ۲ تعریف می شود:

$$g_{AB}(r) = \quad (2)$$

$$\frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{total}} = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{total}} \frac{1}{NA} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij}-r)}{4\pi r^2}$$

در این معادله  $\langle \rho_B(r) \rangle$  چگالی ذرات نوع B در فاصله r در اطراف ذرات A و  $\langle \rho_B \rangle_{total}$  چگالی ذرات نوع B به طور میانگین در تمام کره های اطراف ذرات A با شعاع  $r_{max}$  است [۳۶]. برای درک توزیع یون ها در اطراف نانولوله، RDF یون ها در اطراف نانولوله بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن (در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی) ارزیابی و نتایج در شکل ۳ ارائه شده است.

همان طور که در شکل ۳ قسمت a نشان داده شده است، پیک های RDF برای یون های سرب در فواصل دورتری نسبت به یون های کادمیوم و کروم ظاهر شده است. این نتایج می تواند

نانولوله‌ها محدود می‌کند. نکته دیگری که از شکل می‌توان دریافت، شیب منحنی MSD برای یون‌های کادمیوم در غیاب میدان الکتریکی در مقایسه با یون‌های سرب بیشتر است که می‌توان آن را به تفاوت اندازه و وزن یون‌ها نسبت داد. در واقع، یون‌های سرب نسبت به یون‌های کادمیوم سنگین‌تر و بزرگ‌تر هستند و به همین دلیل کندتر از یون‌های کادمیوم منتشر می‌شوند. این نتایج مشابه نتایج اروکار و کسکین است که نشان دادند هر چه وزن ماده بیشتر باشد، انتشار آن کندتر صورت می‌گیرد [۳۹]. داده‌های ارائه شده در جدول ۳ نیز کاملاً با نتایج به‌دست آمده از منحنی‌های MSD مطابقت دارد.

**جدول ۳:** میانگین ضرایب انتشار یون‌ها برای نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن

سیستم	$D_i (10^{-9} m^2/s)$
BNNT@12Fe-EF 0 (Pb)	$0.00673 (\pm 0.0002)$
BNNT@12Fe-EF 0 (Cd)	$0.00740 (\pm 0.0009)$
BNNT@12Fe-EF 0 (Cr)	$0.00668 (\pm 0.0006)$
BNNT@12Fe-EF 3 (Pb)	$0.003065 (\pm 0.0000)$
BNNT@12Fe-EF 3 (Cd)	$0.002973 (\pm 0.0000)$
BNNT@12Fe-EF 3 (Cr)	$0.001457 (\pm 0.0000)$

مقایسه ضرایب انتشار یون‌های کادمیوم، با یون‌های کروم و سرب نشان دهنده‌ی بیشتر بودن ضریب انتشار یون‌های کادمیوم است. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد یون‌های کروم به دلیل دارا بودن بار مثبت بیشتر نسبت به یون‌های کادمیوم، برهم‌کنش بیشتری با نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن دارند که نتیجه‌ی آن تحرک کمتر یون‌های کروم در اطراف نانولوله‌ها است. اما علت بیشتر بودن مقدار ضریب انتشار یون‌های کادمیوم نسبت به یون‌های سرب را می‌توان به جرم بیشتر یون‌های سرب نسبت داد که مانع از انتشار بیشتر این یون‌ها نسبت به یون‌های کادمیوم می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ قسمت b مشخص است، شیب منحنی MSD مربوط به یون‌های سرب در حضور میدان الکتریکی کمتر از زمانی است که میدان اعمال نشده است، این واقعیت تایید می‌نماید که یون‌های سرب با نانولوله‌ها در حضور میدان الکتریکی برهم‌کنش قوی‌تری دارند. هم‌چنین منحنی MSD یون‌های کروم، نشان می‌دهد، اعمال میدان الکتریکی سبب کاهش سرعت انتشار

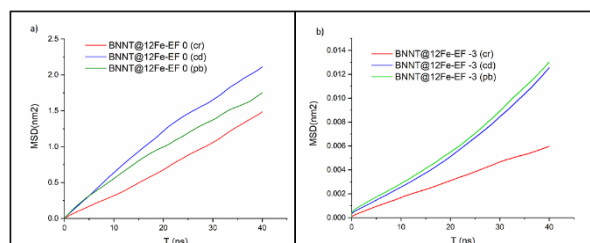
می‌باشد. این مشاهدات تایید می‌نماید که با اعمال میدان الکتریکی برهم‌کنش بین یون‌ها و نانولوله‌ها قوی‌تر شده و یون‌ها بهتر جذب نانولوله‌ها می‌شوند. همان‌طور که مشهود است نتایج حاصل از RDF کاملاً مطابق با نتایج حاصل از انرژی الکترواستاتیک است.

### ۳-۲- ضریب انتشار (D)

با استفاده از ضریب انتشار (D) که از جایجایی میانگین مربعات (MSD) براساس معادله انیشتین (رابطه ۳) محاسبه می‌شود، می‌توان میزان تحرک یون‌ها را ارزیابی نمود:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \rangle = 6Dt \quad (3)$$

در این معادله  $r_i(t)$  و  $r_i(0)$  به ترتیب موقعیت‌های ذره در زمان ۰ و t هستند و عبارت در براکت < ... > نشان دهنده MSD یون‌ها است [۳۷]. ضرایب انتشار یون‌ها برای نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن (در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی) در جدول ۳ آورده شده است. هم‌چنین نمودار MSD یون‌ها در نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن (در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی)، به‌عنوان تابعی از زمان شبیه‌سازی در شکل ۴ نشان داده شده است.



**شکل ۴:** جابه‌جایی میانگین مربع (MSD) یون‌های سرب، کادمیوم و کروم برای نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن

عوامل مختلفی مانند نوع ماده، انرژی برهم‌کنش و غلظت یون‌ها بر روی MSD تاثیرگذار است [۳۸]. از آن‌جا که تمامی یون‌ها با غلظت مساوی در سیستم وجود دارند، بنابراین اثر غلظت بررسی نمی‌شود. شکل ۴ قسمت a میزان انتشار یون‌های کروم، کادمیوم و سرب در غیاب میدان الکتریکی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود انتشار یون‌های  $Cr^{3+}$  در مقایسه با یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  بسیار کمتر است. این واقعیت را می‌توان به بار بیشتر یون‌های کروم نسبت داد. به-عبارت دیگر، بار بیشتر یون‌های کروم تحرک آن را در اطراف

باعث افزایش جذب یون‌ها بر روی سطح نانولوله‌ها شده و کارایی آن‌ها را برای حذف فلزات سنگین افزایش می‌دهد.

### پیوست

فایل پیوست (Electronic Supporting (ESI) Information) جهت اطلاعات تکمیلی به صورت آنلاین قرار داده می‌شود.

### \*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، خراسان جنوبی، بیرجند، دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تلفن: ۰۵۶۳۲۲۰۲۰۶۵

### مراجع

- [1] M. T. Amin, A. A. Alazba, and U. Manzoor, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014 (2014) 1-24.
- [2] M. Sharma, P. Kalita, K. K. Senapati, and A. Garg, *Emerging Pollutants-Some Strategies for the Quality Preservation of Our Environment*, (2018) 61-78.
- [3] G. A. Engwa, P. U. Ferdinand, F. N. Nwalo, M. N. Unachukwu, and others, *Poisoning Mod. World-new tricks an old dog*, 10 (2019) 70-90.
- [4] M. Ghorbani, O. Seyedin, and M. Aghamohammadhassan, *J. Environ. Manage.*, 254 (2020) 109814.
- [5] G. Li, J. Ye, Q. Fang, and F. Liu, *Chem. Eng. J.*, 370 (2019) 822-830.
- [6] H. Sadegh, G. R. Shahryari, A. Masjedi, Z. Mahmoodi, and M. Kazemi, *Int. J. Nano Dimens.*, 7 (2016) 109-120.
- [7] A. Abbas et al., *Sep. Purif. Technol.*, 157 (2016) 141-161.
- [8] P. Punia, M. K. Bharti, R. Dhar, P. Thakur, and A. Thakur, *ChemBioEng. Rev.*, 9 (2022) 351-369.
- [9] S. S. Fiyadh et al., *J. Clean. Prod.*, 230 (2019) 783-793.
- [10] R. Apiratikul and P. Pavasant, *Bioresour. Technol.*, 99 (2008) 2766-2777.
- [11] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, 61 (2001) 1899-1912.
- [12] C. Buzea and I. Pacheco, *Nanomaterial and Nanoparticle: Origin and Activity*, Soil Systems, Springer, (2017) 71-112.
- [13] K. Hristovski, A. Baumgardner, and P. Westerhoff, *J. Hazard. Mater.*, 147 (2007) 265-274.
- [14] S. Pacheco, M. Medina, F. Valencia, and J. Tapia, *J. Environ. Eng.*, 132 (2006) 342-349.
- [15] K. C. Khulbe and T. Matsuura, *Appl. water Sci.*, 8 (2018) 1-30.

یون‌ها و افزایش برهم‌کنش آن‌ها با نانولوله‌ها و کاهش تحرک یون‌ها شده است. با توجه به نمودارهای شکل ۴ می‌توان نتیجه گرفت که اعمال میدان باعث افزایش برهم‌کنش یون‌های مورد مطالعه با نانولوله‌ها می‌شود و یا به عبارتی، تحرک و جابه‌جایی هر سه یون با اعمال میدان الکتریکی کاهش می‌یابد. نتایج جدول ۳ مشخص می‌کند، در غیاب میدان الکتریکی خارجی یون‌های کروم کمترین ضریب نفوذ را با مقدار ۰/۰۶۶۸ در بین سه یون ( $\text{Cr}^{3+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) دارد. هم‌چنین این جدول نشان می‌دهد که تمامی یون‌ها در حضور میدان از ضریب نفوذ کمتری در مقایسه با زمانی که میدان اعمال نشده برخوردار هستند که تأییدی بر برهم‌کنش قوی بین یون‌های با نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن در حضور میدان دارد که باعث حرکت کندتر یون‌های می‌شود. بنابراین استفاده از میدان الکتریکی خارجی باعث جذب یون‌ها بر روی سطح نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن می‌شود.

### ۴- نتیجه‌گیری

آب آلوده به یون‌های فلزات سنگین برای موجودات زنده بسیار خطرناک است و اکوسیستم را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد. بنابراین، حذف این یون‌ها از آب یک موضوع حیاتی تلقی می‌شود. اخیراً استفاده از نانومواد، برای جذب طیف وسیعی از فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، رفتار جذب یون‌های  $\text{Cr}^{3+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  بر روی سطح نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های بور نیتريد با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی شده است. به‌منظور بررسی تاثیر درصد آهن دوپه شده بر فرایند جذب، نانولوله‌ها با ۱۲ و ۲۴ اتم آهن دوپه شدند. هم‌چنین به‌منظور بررسی اثر میدان الکتریکی بر رفتار جذب یون‌ها، از میدان الکتریکی با قدرت ۳ v/nm- استفاده شد. فرآیند جذب با استفاده از آنالیزهای مختلفی مانند انرژی برهم‌کنش، MSD و ... مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج مطالعات ما نشان داد که میزان انرژی الکترواستاتیک بین یون‌ها و نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با ۱۲ اتم آهن با اعمال میدان الکتریکی به‌میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد که موید برهم‌کنش قوی‌تر یون‌ها با نانولوله‌ها در حضور میدان می‌باشد. هم‌چنین نتایج حاصل از RDF نشان داد که با اعمال میدان الکتریکی احتمال حضور یون‌ها در اطراف نانولوله‌ها در فواصل نزدیک بیشتر می‌گردد. این نتایج نشان می‌دهد که اعمال میدان

- [28] Y. Wu, L. K. Wagner, and N. R. Aluru, *J. Chem. Phys.*, 144 (2016) 164118.
- [29] A. S. de Araujo, M. T. Sonoda, O. E. Piro, and E. E. Castellano, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 2219–2224.
- [30] C. E. S. Bernardes, J. N. Canongia Lopes, and M. E. M. da Piedade, *J. Phys. Chem. A*, 117 (2013) 11107–11113.
- [31] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007) 14101.
- [32] M. J. Abraham et al., *SoftwareX*, 1 (2015) 19–25.
- [33] H. J. C. Berendsen, J. P. M. van Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 3684–3690.
- [34] Y. Lin, D. Pan, J. Li, L. Zhang, and X. Shao, *J. Chem. Phys.*, 146 (2017) 124108.
- [35] A. Zaboli, H. Raissi, F. Farzad, and H. Hashemzadeh, *J. Mol. Liq.*, 301 (2020) 112435.
- [36] H. Moradnia, H. Raissi, and M. Shahabi, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 39 (2021) 881–888.
- [37] A. Zaboli, H. Raissi, and F. Farzad, *Sci. Rep.*, 11 (2021) 1–12.
- [38] L. Razavi, H. Raissi, and F. Farzad, *J. Mol. Graph. Model.*, 106 (2021) 107930.
- [39] I. Erucar and S. Keskin, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 55 (2016) 1929–1939.
- [16] S. M. Al-Hakami, A. B. Khalil, T. Laoui, and M. A. Atieh, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2013 (2013) 1-9.
- [17] J. Zhao and R.-H. Xie, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 3 (2003) 459–478.
- [18] B. Liu, L. Wei, Q. Ding, and J. Yao, *J. Cryst. Growth*, 277 (2005) 293–297.
- [19] D. Golberg et al., *ACS Nano*, 4 (2010) 2979–2993.
- [20] T. da S. Arouche, R. M. dos S. Cavaleiro, P. S. M. Tanoue, T. S. de S. Pereira, A. M. de J. C. Neto, and others, *J. Nanomater.*, 2020, (2020)
- [21] J. Azamat, A. Khataee, and S. W. Joo, *RSC Adv.*, 5 (2015) 25097–25104.
- [22] D. Farmanzadeh and H. Rezajnejad, *Appl. Surf. Sci.*, 364 (2016) 862–869.
- [23] M. Terrones et al., *Mater. Today*, 10 (2007) 30–38.
- [24] Li, Lingfei, et al. *J. Mater. Chem. A.*, 7 (2019) 6946-6956.
- [25] R. Wang, Z. Dongju, and L. hengbu, *Chemosphere.*, 168 (2017) 18-24.
- [26] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 926–935.
- [27] S. Patel, A. D. Mackerell Jr, and C. L. Brooks III, *J. Comput. Chem.*, 25 (2004) 1504–1514.