

بررسی کارایی نانو کامپوزیت های PAN/PVC (Ps) سنتز شده به منظور جذب سطحی کاتیون های فلزی

محبوبه محمد طاهری^۱، ضحی وطنی^{۱*}، حسین عیسی زاده^۲

^۱پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

^۲دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه نوشیروانی بابل، مازندران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۴/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۰۸

چکیده

پلی آنیلین و نانو کامپوزیت های آن به روش پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی مونومر آنیلین به کمک اکسیدانت پتاسیم یدات سنتز شده اند. در این پژوهش مورفولوژی و ساختار شیمیایی نانو کامپوزیت های سنتز شده پلی آنیلین/پلی استیرن و پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین توانایی آنها به عنوان جاذب برای جداسازی کاتیون های فلزی سرب و روی از محلول آبی بررسی شده است. به منظور جذب سطحی یونهای فلزی از محلول آبی از یک سیستم اختلاط کامل ناپیوسته (Batch) استفاده شده و پارامترهای مختلفی از قبیل pH محلول، زمان تماس و غلظت آلاینده های کاتیونی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که بیشترین درصد جذب برای کاتیون های روی و سرب توسط جاذب پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید به ترتیب ۹۵/۸۶ و ۹۳/۴ محاسبه شده است. شرایط بهینه جذب کاتیون سرب به کمک جاذب پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید ۷ pH غلظت کاتیون ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه بدست آمده است. همچنین بررسی معادلات ایزوترم جذب نشان داده است که معادله فرندلچ با داده های آزمایشگاهی سازگاری بهتری نشان داده است.

کلمات کلیدی: کاتیون های فلزی، پلی آنیلین، پلی وینیل کلراید، پلی استیرن، جذب سطحی.

۱- مقدمه

پلی آنیلین عمدتاً به روش های شیمیایی، الکترو شیمیایی و کلوئیدی و بصورت فیلم و پودر سنتز می شود و شرایط واکنش از قبیل میزان نسبت اکسنده به مونومر، نوع اکسنده، نوع حلال و اسید، دما و pH محلول بر روی خواص پلیمر تهیه شده از قبیل رسانایی و مورفولوژی آن تأثیر بسزایی دارد [۱].

روشهای متعدد برای بهبود خواص فرآیند پذیری و کاربردی پلی آنیلین ارائه شده است. استفاده از گروه‌های تابعی یا زنجیرهای بلند آلکیلی روی حلقه آروماتیکی آنیلین می‌تواند منجر به مشتقاتی از پلی آنیلین با حلالیت بالا در حلالهای آلی و حتی در آب شود، ولی برخی از خصوصیات آنها مثلاً هدایت الکتریکی برخی از این مشتقات نسبت به پلی آنیلین کمتر است. ترکیب پلی آنیلین با دیگر پلیمرهای تجاری و متداول راهی دیگر برای بهبود دادن به خواص کاربردی و فرآیند پذیری پلی آنیلین می‌باشد. مطالعات متعددی دیگری بر روی ترکیب پلی آنیلین با پلیمرهای متداول مانند پلی متیل متان آکریلات و پلی ارتان و پلی وینیل کلراید گزارش شده است [۲].

همچنین گزارشات بسیاری در خصوص ترکیب پلی آنیلین با پلی استیرن ارائه شده که علت انتخاب پلی استیرن به عنوان ماتریس پلیمری فرآیند پذیری بالا و رفتار مکانیکی رضایت بخش آن می‌باشد. در مطالعات دیگر تاثیر روش آماده سازی ترکیب پلی آنیلین با پلی استیرن روی مورفولوژی و خواص الکتریکی توسط Bae و همکارانش بررسی شده است [۳]. میرحسینی و همکارانش در سال ۲۰۰۸ [۴] مورفولوژی و حلالیت کامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن را مورد بررسی قرار داده‌اند. مزیت تهیه ترکیب پلیمرهای هادی با پلیمرهای تجاری با عملکرد بالا، افزایش بازده این پلیمرها است. یکی از این پلیمرهای تجاری که ترکیب آن با پلیمرهای هادی بسیار مورد توجه قرار گرفته، پلی (وینیل کلراید) می‌باشد. پلی (وینیل کلراید) بخاطر توانایی منحصر به فرد آن از جمله بسیار انعطاف پذیر بالا و دارا بودن سطح همواره و سازگاری آن با انواع مختلف مواد افزودنی، بیشتر از سایر پلیمرهای تجاری مورد توجه قرار گرفته است. Ameena و همکارانش در سال ۲۰۰۸ تلاش کردند تا خواص مکانیکی پلی (وینیل کلراید) را با خواص الکتریکی پلی آنیلین ترکیب کرده و کاربردهای ترکیب حاصل را افزایش دهند [۵]. در مطالعه دیگری توسط Chiang Chen و همکارانش در سال ۲۰۰۹، آماده سازی پلی آنیلین روی سطح ذرات پلی استیرن توسط پلیمریزاسیون اکسیداسیونی شیمیایی درجا مورد بررسی قرار گرفته است [۶].

یکی از علل فرآیند پذیری پایین پلی آنیلین آن است که پلی آنیلین خشک و شکننده می‌باشد و برهمکنش پیوند هیدروژنی بین آمین و گرو آمینو بسیار مستحکم است. دیدگاههای زیادی برای غلبه بر این مشکل وجود دارد از جمله یکی از این روشها ساخت شکل کلوییدی برای پلی آنیلین می‌باشد. مطالعات زیادی انجام شده که نشان دهنده آنست که سنتز ذرات کلوییدی با لایه نازکی از پلیمرهای هادی که روی سطح آن ذرات پوشانده شده می‌تواند به راحتی در فرآیند قالب گیری استفاده شود [۷]. یکی از بروزترین کاربردهای پلی آنیلین استفاده از آنها در فرآیند جذب سطحی فلزات سنگین می‌باشد. جذب فلزات سنگین توسط پلیمرهای متعددی توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۸-۱۱]. در سال ۲۰۱۳، عیسی زاده و همکارانش به بررسی توانایی حذف کاتیون سرب از محلول آبی با استفاده از پلی آنیلین پرداختند [۱۲]. آنها نشان دادند که در pH=11 و غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از جاذب و زمان تماس ۴۵ دقیقه برای نانو کامپوزیتها بیشترین مقدار

جذب را دارند. بنابراین این پارامتر در این مقادیر بهینه شدند. همچنین آنها نشان دادند که بهترین مکانهای جذب برای کاتیون‌ها اتم‌های نیتروژن و اکسیژن در کامپوزیت‌ها می‌باشند. زیرا این اتم‌ها دارای جفت الکترون آزاد بوده که می‌توانند با کاتیون موجود در محیط تشکیل کمپلکس دهند. در این مطالعه نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین با پلی‌استیرن و پلی‌وینیل کلراید سنتز شده و خواص حرارتی و مورفولوژی آنها بررسی شده است. همچنین کارائی نانوکامپوزیت‌های فوق جهت جذب سطحی کاتیون‌های فلزی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و دستگاه

مواد شیمیایی بکاربرده شده در این پژوهش عبارتند از: مونومر آنیلین (d=1.02g/mL, Merck, Germany)، مونومر استیلین (d=0.906g/mL, Merck, Germany)، پودر پلی‌وینیل کلراید (PVC, M_w=6200, Sigma-Aldrich, England)، آمونیوم پراسولفات (APS, Merck, Germany)، یدات پتاسیم (M_w=214, Merck, Germany) و اسید سولفوریک ۹۸٪ (Merck) تمامی مواد شیمیایی با خلوص بالا تهیه شده اند و تنها مونومر آنیلین نیاز به دو بار تقطیر جهت خالص سازی دارد. دستگاه های استفاده شده در این پژوهش عبارتند از: همزن مغناطیسی (MK20, Germany)، دستگاه تقطیر (DW2, England)، سانتریفوژ (Z36HK, Germany)، ترازوی دیجیتال (FR200, Germany)، pH متر (HANNA-211, Italy)، میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (XL30, Germany)، طیف سنج فرو سرخ (VEATOR 22, Germany)، دستگاه جذب اتمی (Varian Spectra AA.200, Australia).

۲-۲- سنتز پلی آنیلین

۱۰۰ میلی لیتر از محلول اسید سولفوریک یک مولار را درون ارلن ریخته و یک گرم یدات پتاسیم که آغازگر واکنش است به آن اضافه نموده و سپس ۱ میلی لیتر از آنیلین دوبار تقطیر شده به آن تزریق شده است. واکنش در دمای محیط و به مدت ۵ ساعت انجام شده است. با تزریق مونومر آنیلین، محلول تغییر رنگ داده و بعد از چند دقیقه همزدن رنگ آن ابتدا بنفش کم رنگ و سپس به رنگ تیره در می آید که این تغییر رنگ نشانگر تبدیل مونومر به پلیمر است. پس از تشکیل پلیمر با استفاده از سانتریفوژ ۱۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه، پلیمر جدا شده و جهت تهیه پودر به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۵۰ °C خشک شده است.

۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید

۵۰ میلی لیتر محلول اسید سولفوریک یک مولار حاوی یک گرم یدات پتاسیم را به محلول ۵۰ میلی لیتر اسید سولفوریک یک مولار حاوی ۰/۵ گرم پلی وینیل کلراید اضافه کرده و سپس ۱ میلی لیتر مونومر آنیلین دوبار تقطیر شده به آن تزریق شده

است. این واکنش در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۵ ساعت انجام می‌شود. پس از تشکیل نانوکامپوزیت، با استفاده از سانتریفوژ ۱۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه نانوکامپوزیت جدا شده و جهت تهیه پودر به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۵۰ °C خشک شده است.

۲-۴- سنتز نانوکامپوزیت پلی‌انیلین / پلی‌استیرین

برای آماده سازی محلول پلی‌استیرین، ابتدا ۰/۰۸ گرم آمونیوم پر سولفات به عنوان اکسیدان را به ۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه نموده و در دمای محیط با همزن مغناطیسی به مدت چند دقیقه با ۵۰۰ rpm هم زده تا محلول یکنواختی حاصل گردد. سپس ۶ میلی لیتر مونومر استیرین را به محلول تزریق کرده و اجازه داده می‌شود تا پلیمریزاسیون در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت انجام گیرد. ۵۰ میلی لیتر اسید سولفوریک یک مولار حاوی یک گرم یدات پتاسیم را به محلول سوسپانسیون پلی‌استیرین تهیه شده (حاوی ۰/۰۸ گرم آمونیوم پر سولفات و ۵۰ میلی لیتر آب مقطر و ۶ میلی لیتر مونومر استیرین) اضافه کرده و سپس ۱ میلی لیتر مونومر آنیلین دوبار تقطیر شده به آن تزریق شده است. این واکنش در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۵ ساعت انجام شده است. پس از تشکیل نانوکامپوزیت با استفاده از سانتریفوژ ۱۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه محصول را جدا نموده و نانوکامپوزیت به دست آمده جهت تهیه پودر به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۵۰ °C خشک شده است.

۲-۵- روش جداسازی فلزات سنگین به کمک نانوکامپوزیت های سنتز شده

به منظور جذب سطحی یونهای فلزی از یک سیستم اختلاط کامل ناپیوسته (Batch) استفاده شده است. به همین منظور ۰/۲۵ گرم از جاذب (نانوکامپوزیت‌های سنتز شده) را به ۲۵ میلی لیتر آب محتوی یون مربوطه اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی با دور مشخص اختلاط صورت گرفته است. بعد از اینکه محلول بدست آمده از کاغذ صافی عبور داده می‌شود و غلظت یون مورد نظر موجود در پساب بدست آمده با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شده است. پارامترهایی که در این آزمایش مد نظر قرار داده شده عبارت است از: زمان بهینه برای اختلاط کامل، تعیین pH بهینه و تأثیر غلظت یون ها بر درصد جذب. برای محاسبه درصد جذب کاتیون از رابطه زیر استفاده شده که در آن C_0 غلظت اولیه یون فلزی بر حسب میلی گرم بر لیتر (mg.L^{-1}) و C_e غلظت تعادلی یون فلز جذب شده در زمان (mg.L^{-1}) می باشد.

$$\% \text{ Removal} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

۲-۵-۱- ایزوترم لانگمویر

لانگمویر مدل جدیدی از جذب سطحی هم دما را برای گاز های جذب شونده بر روی جامدات ارائه نمود. این مدل یک هم دمای نیمه تجربی است که برای یک سیستم سینتیکی شناخته شده ارائه شده است، که بر پایه چهار فرض بنیان نهاده شده

است [۱۳]. الف) سطح جاذب یکنواخت بوده و تمامی پایانه های جاذب یکسانند. ب) مولکول های جاذب شده بر یکدیگر اثری ندارند. ج) تمامی فرایندهای جاذب با یک مکانیسم انجام می گیرند. د) در حداکثر مقدار جاذب، فقط یک لایه تشکیل می شود، مولکول های جاذب شونده بر روی ماده دیگری جاذب نمی شوند، و فقط بر روی سطح خالی جاذب جاذب می گردند. فرم خطی متداول معادله لانگمیر برای جاذب شونده های مایع بصورت زیر می باشد:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{Kq_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (2)$$

که در معادله فوق q_{eq} میزان جاذب تعادلی، C_{eq} غلظت تعادلی جاذب شونده و q_{max} حداکثر میزان جاذب ممکن می باشند. K نیز ثابت معادله لانگمیر است. از این رو با رسم نمودار C_{eq} بر حسب C_{eq}/q_{eq} و با توجه به نمودار بدست آمده و شیب خط و عرض از مبدأ ثابت های ایزوترم لانگمیر بدست می آید. از طرفی با محاسبه پارامتر بدون بعد R_L ، ثابت جداسازی، میتوان ساختار ایزوترم را مورد بررسی قرار داد. بنا بر تعریف داریم:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

که برای $R_L = 1$ ایزوترم جاذب خطی، در محدوده $0 < R_L < 1$ جاذب بصورت مطلوب، در $R_L > 1$ جاذب بصورت نامطلوب و در $R_L = 0$ جاذب بصورت برگشت ناپذیر است.

۲-۵-۲- ایزوترم فروندلیچ

معادله فروندلیچ، معادله ای مناسب برای جاذب بر روی سطوح ناهمگن بوده و به یکی از دو فرم زیر خواهد بود [۱۴]:

$$\text{Log } q_{eq} = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_{eq} \quad (4)$$

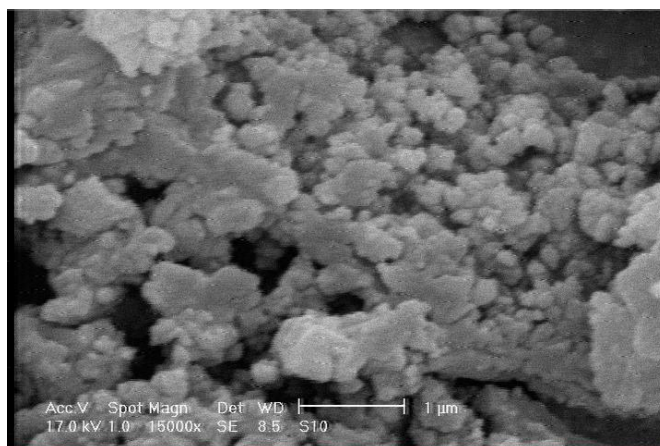
از این رو با رسم نمودار $\text{Log } q_e$ بر حسب $\text{Log } C_e$ خطی راست بدست آمده که از شیب و عرض از مبدأ نمودار به ترتیب $1/n$ و K_f حاصل می شود. $1/n$ به فاکتور ناهمگونی معروف بوده و بین صفر و یک تغییر می کند. هر چه سطح ناهمگن تر باشد مقدار $1/n$ به صفر نزدیک بوده، یعنی n عدد بزرگتری است. طبق بررسی های انجام شده مقادیر n در محدوده ۰-۲، جاذب سطحی قوی، در محدوده ۱-۲ جاذب سطحی نسبتاً مشکل و مقادیر n کمتر از ۱ جاذب سطحی ضعیفی را نشان می دهد [۱۵].

۳- بحث و نتایج

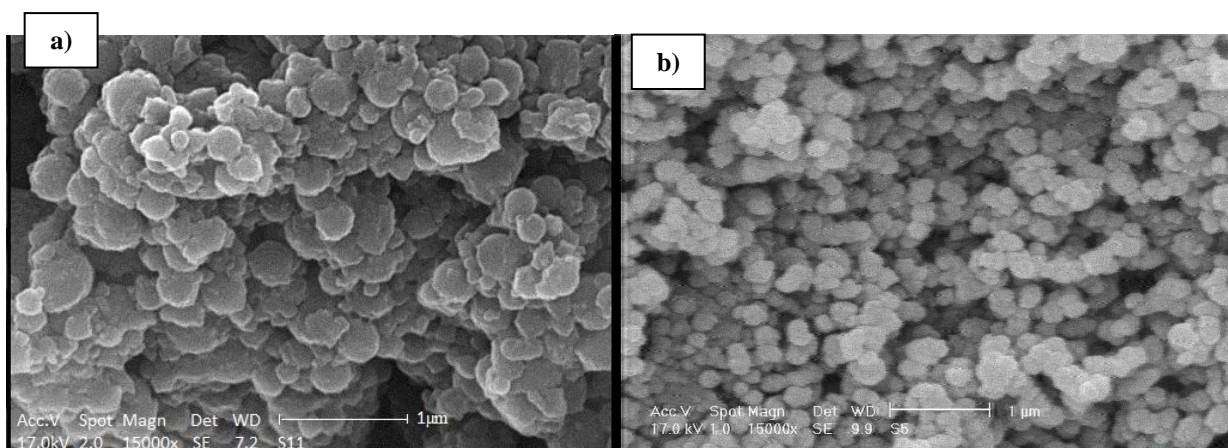
۳-۱- بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت های سنتز شده بکمک SEM

مورفولوژی و شکل شناسی پلی آنیلین و نانوکامپوزیت های آن در محیط آبی به کمک میکروسکوپ الکترونی بررسی شده و نتایج نشان می دهد که با توجه به اثر متقابل شدید زنجیرهای داخلی، کامپوزیت پلی آنیلین بر پایه پلی استیرن به شکل

کلوخه‌ای در آمده است. استفاده از پلی‌وینیل کلراید در ساختار نانوکامپوزیت باعث می‌شود تا نانوکامپوزیت بدست آمده ساختاری توده‌ای و درشت‌تر نسبت به پلی‌آنیلین داشته باشد (شکل‌های ۱ و ۲).



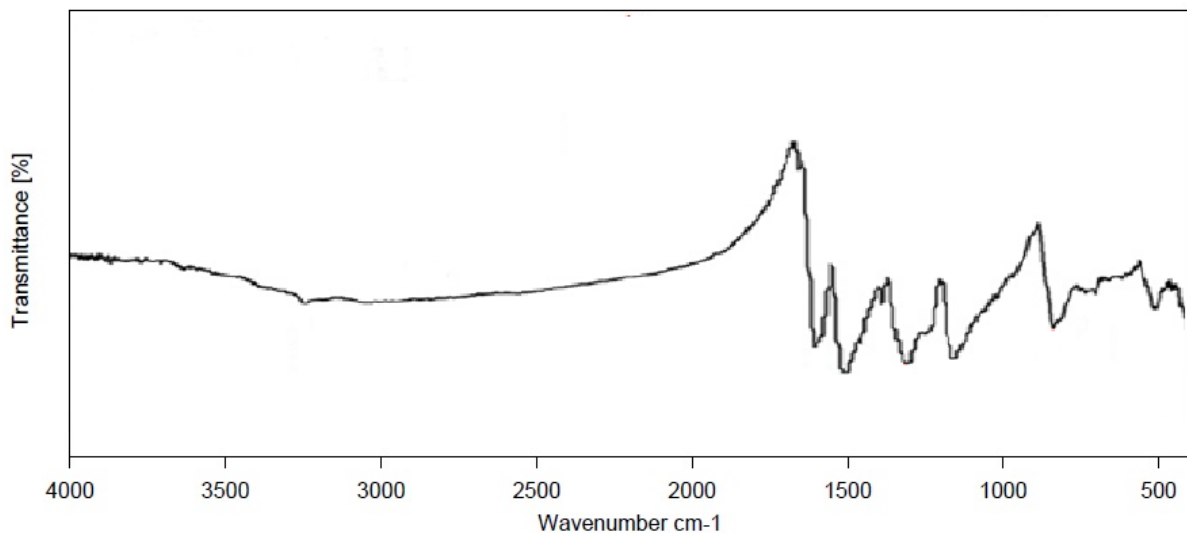
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی پلی‌آنیلین در محیط اسید سولفوریک (۲ محلول مشابه جهت بررسی تکرارپذیری آماده شده است)



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی (a) پلی‌آنیلین / پلی‌استیرن و (b) پلی‌آنیلین / پلی‌وینیل کلراید (۲ محلول مشابه جهت بررسی تکرارپذیری برای هر نمونه آماده شده است)

۳-۲- بررسی ساختار و نوع گروه عاملی نانوکامپوزیت های سنتز شده بکمک FTIR

ساختمان نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از طریق طیف FTIR بررسی شده است. طیف سنج FTIR اطلاعات مهمی در خصوص ساختار نانوکامپوزیت‌های تهیه شده ارائه می‌دهد. طیف‌های FTIR ارائه شده در این تحقیق در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ می‌باشد.

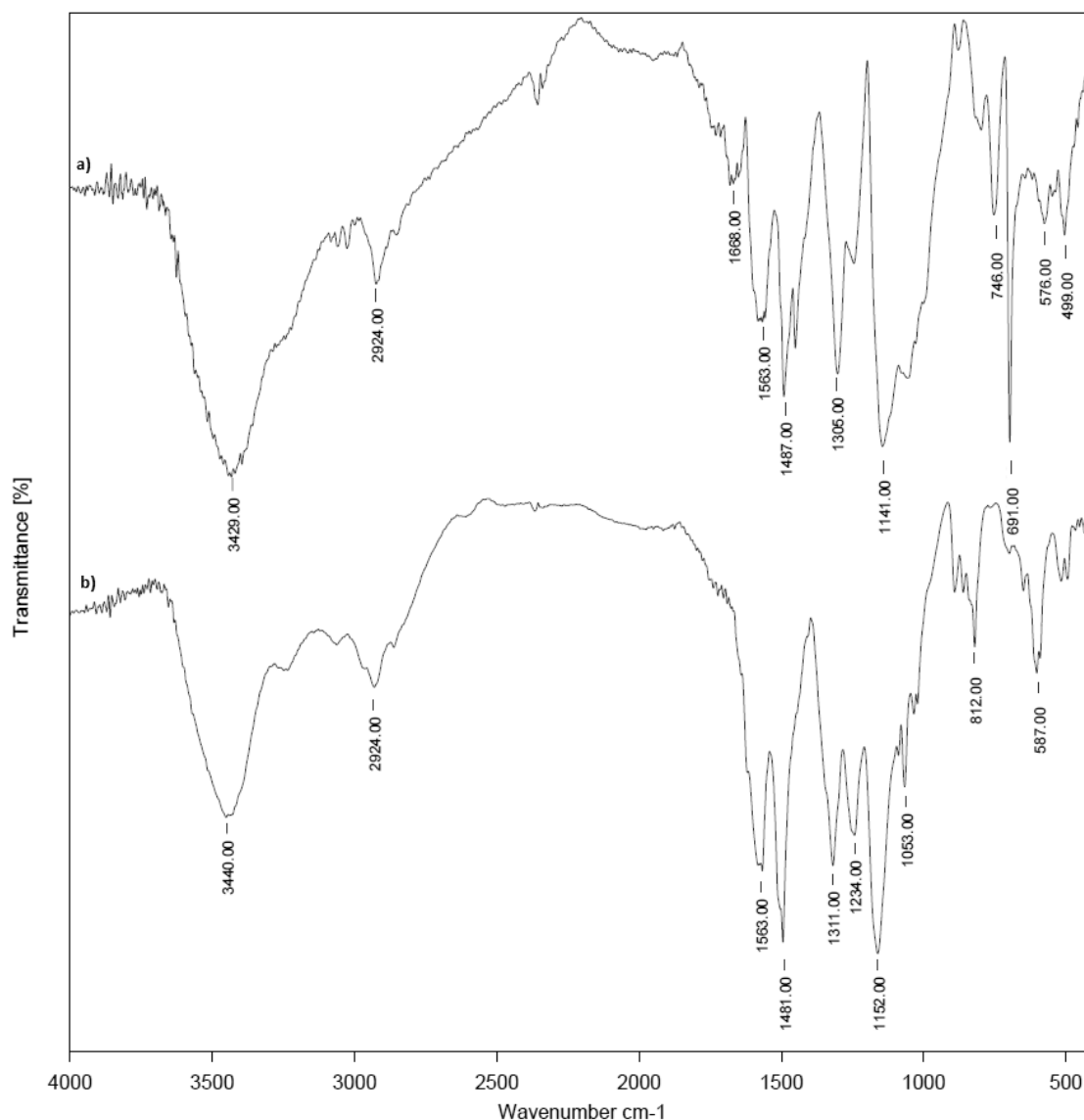


شکل ۳- طیف FTIR پلی‌آنیلین

در شکل (۳) پیک‌های اصلی ساختار شیمیایی پلی‌آنیلین نشان داده شده است. پیک‌های مهم برای پلی‌آنیلین، پیک 1568 cm^{-1} و 1494 cm^{-1} مربوط به کشش ارتعاشی پیوندهای $C=C$ و $C=C$ حلقه‌های کینوئیدی و بنزنوئیدی، پیک 1297 cm^{-1} مربوط به کشش ارتعاشی $C-N$ واحد بنزنوئید، پیک 1137 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل $C-H$ درون صفحه و پیک 809 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل $C-H$ بیرون از صفحه می‌باشد. طیف‌های پلی‌آنیلین بدست آمده از آنالیز FTIR با نتایج دیگر پژوهش‌ها مطابقت دارد.

شکل (۴) ساختمان شیمیایی نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین/پلی‌وینیل‌کلراید و پلی‌آنیلین/پلی‌استیرن را نشان می‌دهد. طیف FTIR ساختار شیمیایی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی‌استیرن در شکل (۴) نشان داده شده است. که عبارتند از پیک‌های 1563 cm^{-1} و 1487 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای $C=C$ و $C=C$ حلقه‌های کینوئیدی و بنزنوئیدی، پیک 1305 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $C-N$ واحد بنزنوئید، پیک 1141 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل پیوند $C-H$ درون صفحه، پیک $709/2\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش تغییر شکل پیوند $C-H$ بیرون از صفحه مربوط به ساختار شیمیایی پلی‌آنیلین می‌باشد و همچنین پیک 3057 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $C-H$ آروماتیکی، 2348 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $C-H$ متیلنی و 1668 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $C=C$ در صفحه حلقه آروماتیک مربوط به

ساختار شیمیایی پلی استیرن می باشد. پیک های اصلی نشان دهنده تشکیل نانو کامپوزیت پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید در شکل (b) نشان داده شده است، که عبارتند از پیک 1568 cm^{-1} و 1481 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C و 1152 cm^{-1} حلقه های کینوئیدی و بنزنوئیدی، پیک 1311 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N واحد بنزنوئید، پیک 1141 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل پیوند C-H درون صفحه، پیک 812 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل پیوند C-H بیرون از صفحه مربوط به ساختار شیمیایی پلی آنیلین می باشد و همچنین پیک 691 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوند C-H و پیک مشخصه 587 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-Cl مربوط به ساختار شیمیایی پلی وینیل کلراید هستند.



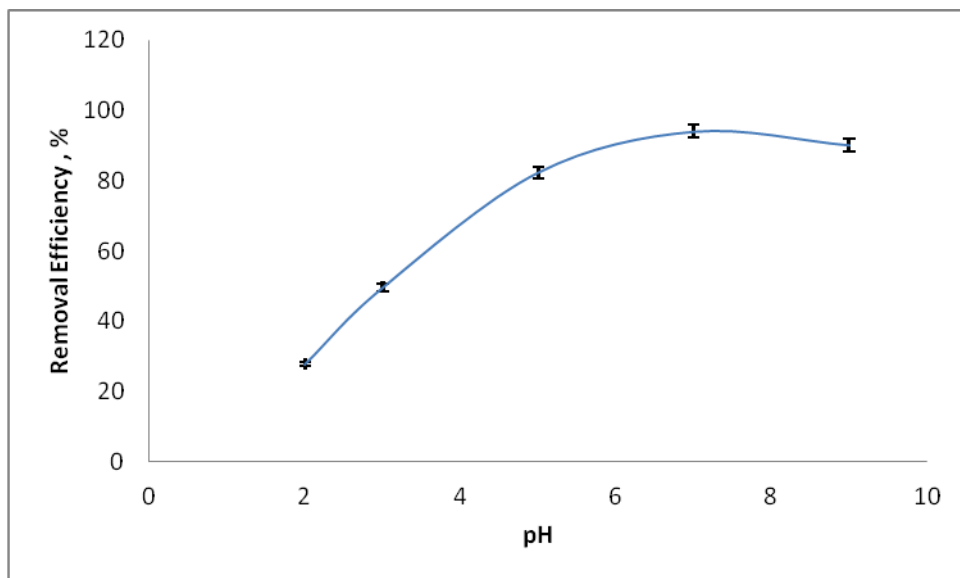
شکل ۴- طیف FTIR نانو کامپوزیت های (a) پلی آنیلین/پلی استیرن و (b) پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید

جهت بررسی تکرارپذیری روش به کار برده شده برای آماده سازی نمونه ها، ۶ محلول مشابه برای پلی آنیلین و نانو کامپوزیت های آن تهیه، و مشخصات آنها مطابق روش پیشنهادی انجام و صحت تکرارپذیری نمونه بررسی شده است.

۳-۲- تاثیر پارامترهای مختلف بر کارایی جذب سطحی کاتیون‌های فلزی

۳-۳-۱- بررسی تاثیر اسیدیته محلول بر روی جداسازی کاتیون فلزی

با توجه به اینکه اسیدیته محلول بر جداسازی کاتیون‌ها تاثیر گذار است. جهت بررسی تاثیر pH بر روی جداسازی کاتیون سرب از محلول آبی، از نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین / پلی‌وینیل کلراید استفاده شده است. اسیدیته محلول می‌تواند بر مکانهای جذب یونهای فلزی در سطح جذب و ساختار شیمیایی فلز در آب تأثیر زیادی داشته باشد [۱۶]. در شکل (۵) اثر تغییر pH بر روی درصد جداسازی سرب با استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی‌وینیل کلراید نشان داده شده است.

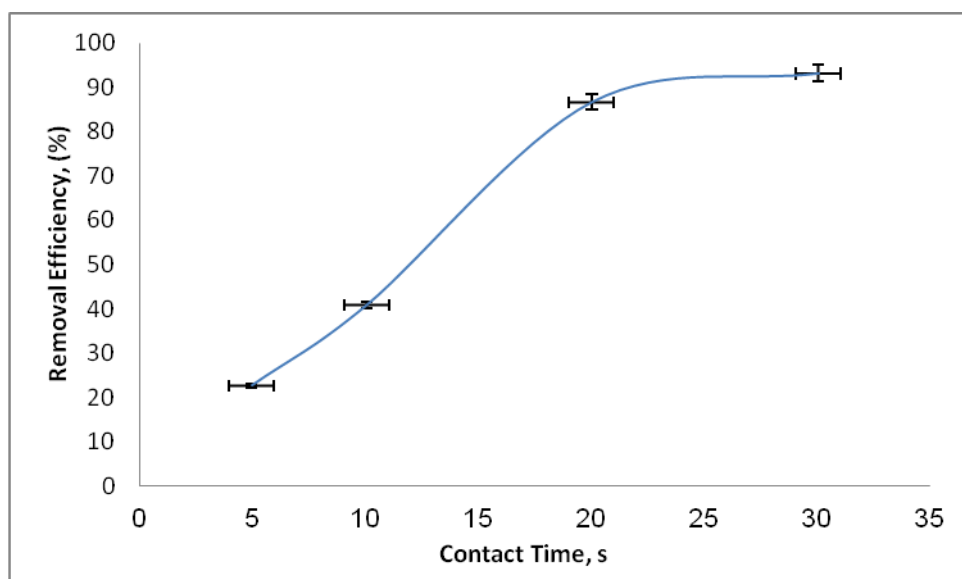


شکل ۵- تاثیر pH بر روی جداسازی کاتیون سرب با نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی‌وینیل کلراید (غلظت اولیه محلول، زمان تماس، حجم محلول و مقدار جذب به ترتیب ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳۰ دقیقه، ۲۵ میلی‌لیتر و ۰/۲۵ گرم)

با افزایش pH محلول، درصد حذف افزایش یافته، به گونه‌ای که بیشترین میزان حذف در pH حدود ۷ مشاهده می‌شود در pH های بالا یونهای OH^- موجود در محلول با یونهای فلزی تشکیل کمپلکس داده و حذف از طریق رسوبدهی نیز انجام می‌شود بنابراین بخشی از میزان حذف در pH بالا مربوط به رسوبدهی می‌باشد. نتایج مشابهی برای حذف کاتیون‌ها از محلول آبی در مطالعات پیشین گزارش شده است [۱۷]. برای ادامه آزمایشات از $\text{pH}=7$ بعنوان مبنای محاسبه استفاده شده است. خطای مشخص شده بر روی نمودار مربوط به خطا دستگاه می‌باشد.

۳-۳-۲- بررسی تاثیر زمان اختلاط بر روی میزان جداسازی کاتیون سرب

جهت تعیین زمان اختلاط تعادلی برای جداسازی کاتیون‌ها از محلول آبی، زمان‌های مختلف ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته شده است. همچنین شکل (۶) اثر تغییر زمان اختلاط را بر درصد جداسازی کاتیون سرب با استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی‌وینیل کلراید نشان داده است.

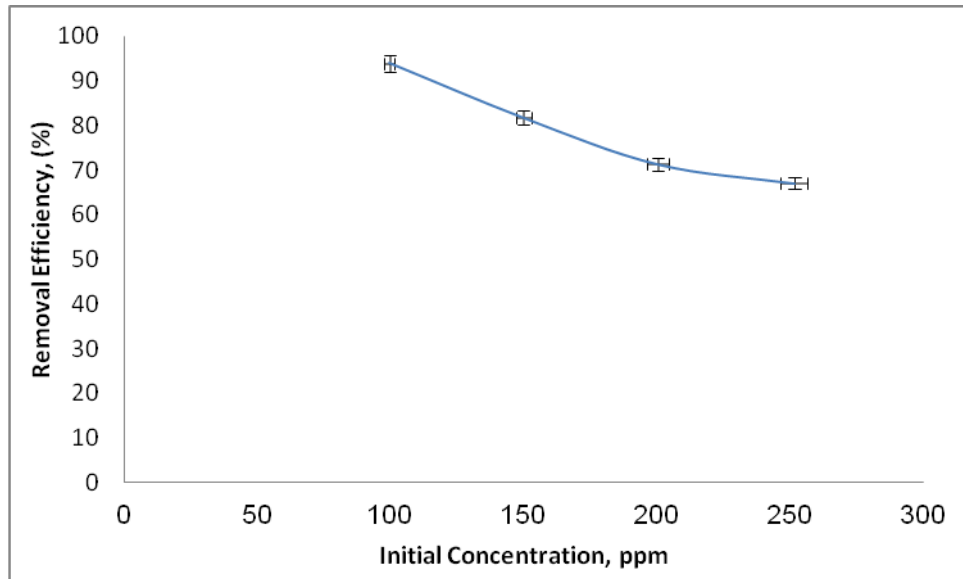


شکل ۶- تاثیر زمان تماس بر روی جداسازی کاتیون سرب با نانو کامپوزیت پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید (غلظت اولیه محلول، pH محلول، حجم محلول و مقدار جاذب به ترتیب ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۷، ۲۵ میلی لیتر و ۰/۲۵ گرم)

همانطور که در شکل (۶) دیده می شود جذب کاتیون بر سطح نانو کامپوزیت در زمانهای اولیه ۵، ۱۰، ۲۰ دقیقه با سرعت بیشتری انجام شده است. ولی از زمان ۲۰ دقیقه به بعد سرعت جذب کاهش می یابد. اشباع شدن سطح نانو کامپوزیت ها و رسیدن به غلظت تعادلی، موجب کند شدن سرعت جذب می گردد. خطای مشخص شده بر روی نمودار مربوط به خطا دستگاه می باشد.

۳-۳-۳- بررسی تاثیر غلظت کاتیون های سرب بر روی میزان جداسازی

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب سطحی، غلظت اولیه یونهای فلزی در محلول است. زیرا به دلیل ایجاد پتانسیل انتقال جرم تاثیر زیادی بر روی میزان جذب یون از محلول می گذارد [۱۸]. شکل (۷) اثر تغییر میزان غلظت کاتیون سرب را بر درصد جداسازی با استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید نشان داده است.



شکل ۷- اثر تغییر میزان غلظت کاتیون سرب با استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی‌وینیل کلراید (زمان تماس، pH محلول، حجم محلول و مقدار جاذب به ترتیب ۳۰ دقیقه، ۷، ۲۵ میلی‌لیتر و ۰/۲۵ گرم)

با توجه به ثابت بودن وزن جاذب استفاده شده و در نتیجه ثابت بودن سطوح فعال در این آزمایش‌ها، افزایش غلظت کاتیون‌های موجود در محلول و ثابت بودن سطوح فعال منجر به کاهش درصد جداسازی می‌شود. زیرا افزایش رقابت بین مولکولهای جذب شونده و برخورد و دافعه میان آنها موجب کاهش درصد جداسازی می‌شود. این تغییرات در محدوده غلظت‌های پایین‌تر کمتر است، زیرا نسبت مقدار اولیه کاتیون‌ها به مکان‌های فعال جذب در دسترس کمتر بوده و لذا بازده جذب کمتر به غلظت اولیه وابسته است. با افزایش غلظت این تغییرات چشمگیرتر می‌شود. بنابراین برای ادامه از غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای کاتیون‌ها استفاده شده است. خطای مشخص شده بر روی نمودار مربوط به خطا دستگاه می‌باشد. جدول (۱) درصد جداسازی کاتیون‌های سرب و روی را برای سایر کامپوزیت‌ها و همچنین جاذب طبیعی کربن اکتیو نشان می‌دهد.

کربن فعال استفاده شده در این آزمایش بصورت گرانولی می‌باشد. مطالعاتی که در خصوص جذب کاتیون‌ها توسط کربن فعال انجام شده، نشان می‌دهد که کربن فعال در pH های بالا دارای قدرت جذب بالاتری نسبت به محیط اسیدی می‌باشد زیرا در محیط‌های اسیدی، پروتون بر روی مکانهای فعال موجود روی سطح کربن فعال می‌نشیند و موجب شده تا از تشکیل پیوند بین کاتیون‌ها و مکان‌های فعال روی آن جلوگیری کند [۱۹].

جدول ۱. درصد جداسازی برای حذف کاتیون های سرب و روی با استفاده از جاذب های مختلف (pH=7، غلظت اولیه کاتیون: 100 ppm، زمان تماس: 30 دقیقه)

نانو کامپوزیت	کاتیون روی			کاتیون سرب		
	غلظت اولیه (ppm)	غلظت نهایی (ppm)	درصد جداسازی	غلظت اولیه (ppm)	غلظت نهایی (ppm)	درصد جداسازی
پلی آنیلین/پلی استیرن	100	5/48	94/52	100	10/19	89/81
پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید	100	4/14	95/86	100	6/6	93/4
کربن فعال	100	10/25	89/75	100	15/71	84/29

زمانی که ملکولها و یونهای فلزی پیوند کووالانسی برقرار می کنند و تشکیل کمپلکس می دهند، از محلول آبی جدا می شوند. در حقیقت برخی مولکولها دارای جفت الکترون آزاد در چند بخش جداگانه هستند که می توانند لیگاند چند دانه ای ایجاد کنند و بیشتر از یک موقعیت کئوردیناسیونی خواهند داشت. لیگاندها انیونی هستند که جفت الکترون آزاد دارند. به دلیل کوچک بودن شعاع یونهای فلزی این لیگاندها می توانند با آنها پیوند کووالانسی برقرار کنند. بنابراین در اینجا توانایی نسبی اتم های S و N برای جذب الکترون آزاد و تشکیل کمپلکس با یونهای فلزی مهمترین عامل در جداسازی کاتیون های فلزات سنگین از محلول آبی با استفاده از نانو کامپوزیت های تیوفن و آنیلین می باشد.

۳-۳-۴- بررسی ایزوترم جذب

ایزوترمهای جذب جهت توصیف ظرفیت جذب به منظور آسان کردن ارزیابی امکان سنجی این فرایند در نظر گرفته شده و برای آنالیز و طراحی سیستم جذب مفید می باشند. ایزوترمهای جذب برای جذب کاتیون سرب توسط نانو کامپوزیت های پلی - آنیلین با استفاده از معادله جذب لانگمویر و فرندلیچ در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲. ضرایب و ثابت ها معادلات جذب برای حذف کاتیون سرب

نانو کامپوزیت	لانگمویر				فرندلیچ		
	q _m	K _L	R _L	R ²	n	K _f	R ²
پلی آنیلین/پلی استیرن	23/8	0/06	0/143	0/975	2/53	3/77	0/948
پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید	30/3	0/55	0/018	0/859	2/08	3/62	0/943

همانطور که در جدول (۲) مشاهده می شود و با توجه به ضرایب همبستگی، بهترین مدل جذب که داده های تجربی را برای نانو کامپوزیت های مختلف بخوبی پوشش داده است، معادله جذب فرندلیچ می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله نانوکامپوزیت های پلی آنیلین بر پایه پلی استیرن و پلی وینیل کلراید به روش پلیمریزاسیون شیمیایی تهیه شده و خواص آنها مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین توانایی نانوکامپوزیت های سنتز شده جهت جذب سطحی کاتیون های سرب و روی از محلول آبی با استفاده از روش سیستم ناپیوسته بررسی شده است. نانوکامپوزیت های پلی آنیلین بر روی پایه پلی وینیل کلراید دارای ذرات کوچکتری نسبت به نانوکامپوزیت های پلی آنیلین بر روی پایه پلی استیرن می باشد. تشکیل نانوکامپوزیت های سنتز شده توسط آنالیز FTIR به اثبات رسیده است. نتایج به دست آمده از جذب کاتیون های فلزی توسط نانوکامپوزیت های پلی آنیلین نشان می دهد که نانوکامپوزیت های سنتز شده دارای قابلیت بسیار بالایی در حذف کاتیون-ها

می باشند. همچنین پارامترهای مختلفی از جمله اسیدیته محلول، زمان اختلاط و غلظت ماده جذب شونده برای جذب سطحی کاتیون سرب به کمک جاذب پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید بررسی شده است. بیشترین درصد جذب برای هر دو کاتیون، مربوط به جاذب پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید می باشد. درصد جداسازی کاتیون های روی و سرب توسط جاذب پلی آنیلین/پلی وینیل کلراید به ترتیب ۹۵/۸۶ و ۹۳/۴ محاسبه شده است. همچنین بررسی معادلات ایزوترم جذب نشان داده است که معادله فرندلیچ با داده های آزمایشگاهی سازگاری بهتری نشان داده است.

۵- مراجع

- [1] H. Eisazadeh and Z. Vatani, *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **19**(4) (2013) 233.
- [2] A. Srivastava, V. Singh, A. Chandra, K. Witte, U. W. Scherer and T. V. Singh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.*, **245** (2006) 277.
- [3] W. J. Bae, W. H. Jo and Y.H. Park, *Synth. Met.*, **132** (2003) 239.
- [4] A. Mirmohseni, A. Oladegaragoze and M. Farbodi, *Iranian Polymer Journal*, **17** (2) (2008) 135.
- [5] S. Ameena, V. Alia, M. Zulfequara, M. M. Haqb and M. Husaina, *Physica B*, **403** (2008) 2861.
- [6] E. C. Chen, Y. W. Lin and T. M. Wu, *Polym. Degrad. Stab.*, **94** (2009) 550.
- [7] X. Shi, A. L. Briseno, R. J. Sanedrin and F. Zhou, *Macromolecules*, **36** (2003) 4093.
- [8] H. Eisazadeh, *World Applied Sciences Journal*, **3** (2008) 14.
- [9] H. Eisazadeh and Z. Vatani, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **52** (15) (2013) 1621.
- [10] E. Hossein, H. asefeh, *J. Of Applied Chemistry*, **42** (1396) 139, in Persian.
- [11] A. Mahmoud, Y. Razieh, *J. Of Applied Chemistry*, **37** (1394) 87, in Persian.
- [12] A. Eisazadeh, H. Eisazadeh and K. A. Kassim, *Synth. Met.*, **171** (2013) 56.
- [13] C. Gerente, V. K. C. Lee, P. L. Cloirec and G. McKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **37** (2007) 41.

-
- [14] G.W. Van Loon and S. J. Duffy. Environmental Chemistry. Second Edition: Oxford University Press Inc., New York, (2005), 308.
- [15] N.C. Sawyer, P. L. McCarty and G. F. Parkin. Chemistry for Environmental Engineering. International Edition: Mc. Graw Hill, Singapore, (1994).
- [16] M. Erdem, H. S. Altundogan and F. Tumen, *Miner. Eng.*, **17** (2005) 1045.
- [17] R.W. Gaikwad, *Iranica journal of Energy and Environment*, **3**(4) (2012) 314.
- [18] H. Hasar, Y. Cucil, E. Obek and M. F. Dilekoglul, *Adsorpt. Sci. Technol.*, **21**(9) (2003)-799.
- [19] P. K. Amarasinghe and R. A. Williams, *Chem. Eng. J.*, **132** (2005) 299.