

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی و مهندسی ، گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد M.Sc

گرایش: محیط زیست

عنوان:

سنتر نانو کامپوزیت پلی آنیلین _ زیر کونیوم جهت جداسازی یون مس از آب

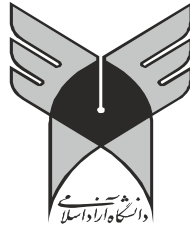
استاد راهنما:

دکتر محسن قربانی

نگارش:

محسن ابراهیمی

بهار 1393



ISLAMIC AZAD UNIVERSITY

Shahrood Branch

Faculty of Science - Department of Chemical engineering

((M.Sc.)) Thesis

On Environment

Subject:

**Nano Composites Synthesized Polyaniline- Zirconium For
Separating Copper Ions From Water**

Thesis Advisor:

Mohsen Ghorbani Ph.D.

By:

Mohsen Ebrahimi

Spring 2014

سپاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی و مسئول آزمایشگاه های دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت الله
آملی جناب آقای دکتر خاکسار که فضای بسیار مناسب را در انجام این پژوهش در اختیار
بنده قرار دادند ، از استاد راهنما آقای دکتر قربانی که کمال همکاری را با اینجانب
فرمودند و سرکار خانم اسماعیلی مسئول محترم آزمایشگاه تحقیقاتی دانشکده ی صنایع
غذایی واحد آیت الله آملی که مساعدت فراوان نمودند کمال قدردانی و سپاسگزاری را
دارم.

تقدیم به

پدر و مادر بسیار عزیزم

که تمام زندگیشان را خالصانه وقف فرزندانشان نموده اند

و نیز تقدیم به میهن عزیزم، باشد که قدمی در راستای پیشرفت

کشورم بردارم.

فهرست مطالب

	عنوان	صفحه
	چکیده	
1	
2	مقدمه	
	فصل اول- کلیات	
4	
	1-1. پلیمرهای هادی	
5	
7	1-1-1. پلیمرهای پلی آنیلین	
7	1-1-2. ساختار پلی آنیلین	
8	1-2. کامپوزیت ها	
9	1-3. نانوکامپوزیت ها	
10	1-3-1. روش های سنتز کامپوزیت هاو نانوکامپوزیت های پلیمری	
11	1-3-1-1. پلیمره شدن درجا	
11	1-3-1-2. پلیمرشدن محلولی	
12	1-3-2. انواع ساختارهای موجود در نانو کامپوزیت ها	
12	1-3-2-1. درمیان لایه قرارداد شده	
12	1-3-2-2. از هم گسیخته شده	
13	1-4. کاربرد کامپوزیت ها و نانو کامپوزیت های پلیمرهای هادی	
13	1-4-1. کاربرد پلیمر در تهیه ی باتری های پرشدنی و خازنها	
15	1-4-2. کاربرد پلیمرهای هادی در سنسورها	
15	1-4-3. کاربرد پلیمرهای هادی در شناساگرها	
16	1-4-4. کاربردهای پزشکی	
16	1-4-5. الیاف و پارچه های رسانا	

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
16	1-4-6 . فناوری جداسازی و تصفیه
17	1-5 . فاضلاب
17	1-5-1 . انواع فاضلاب
17	1-5-1-1 . فاضلاب خانگی
17	1-5-1-2 . فاضلاب صنعتی
18	1-5-2 . اثر فاضلاب بر محیط زیست
18	1-5-3 . اثر فاضلاب بر آب های جاری
18	1-5-4 . تاریخچه ی تصفیه ی فاضلاب
19	1-5-5 . روش های تصفیه ی فاضلاب
19	1-5-5-1 . تصفیه ی شیمیایی
20	1-5-5-2 . تصفیه ی بیولوژیکی
20	1-5-5-3 . تصفیه ی فیزیکی
20	1-6 . جذب سطحی
	1-6-1 . تاریخچه ی فرایند جذب سطحی در صنعت تصفیه ی آب و فاضلاب
	22
22	1-6-2 . جذب فیزیکی
23	1-6-3 . جذب شیمیایی
23	1-6-4 . تفاوت های جذب فیزیکی و شیمیایی
23	1-6-5 . نیروهای جذب سطحی
24	1-6-6 . آنالیز فرآیند جذب سطحی
25	1-6-7 . کاربردهای اصلی فرایند جذب سطحی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
25	1-6-8. جاذب ها
26	1-7. تعادل در جذب سطحی
26	1-7-1. ایزوترم لانگمویر
28	1-7-2. ایزوترم فروندلیچ
30	1-7-3. ایزوترم جذب تمکین
31	1-8. هدف از انجام تحقیق
32	فصل دوم- مروری بر تحقیقات پیشین
33	2-1. پیشینه ی تحقیق
37	فصل سوم- روش اجرای تحقیق
38	3-1. مواد استفاده شده
39	3-2. وسایل و دستگاههای استفاده شده
39	3-3. روش انجام آزمایش
39	3-3-1. سنتز پلی آنیلین
40	3-3-2. تهیه ی نانو کامپوزیت های پلی آنیلین- زیرکونیوم
40	3-3-3. روش تهیه ی محلول پساب ساختگی یون مس
41	3-3-4. روش آزمایش جداسازی یون مس
41	3-3-4-1. روش آزمایش بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب یون مس
42	3-3-4-2. روش آزمایش بررسی تأثیر زمان بر فرآیند جذب یون مس

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
42	3-3-4. روش آزمایش بررسی تأثیر مقدار مصرفی جاذب بر فرآیند جذب یون مس
43	3-3-4. روش آزمایش بررسی تأثیر غلظت اولیه یون مس بر شدت جذب آن
43	3-4. روش تعیین غلظت یون مس
45	3-5. آزمون ها
45	3-5-1. تهیه ی تصاویر از جاذب ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
45	3-5-2. تهیه ی پراش اشعه ی ایکس (XRD) توسط نمونه های جاذب
45	3-5-3. تهیه ی طیف FTIR از نمونه های جاذب
45	3-6. تعریف فاکتور جداسازی (R_L)
47	فصل چهارم- نتایج آزمایشگاهی و تجزیه و تحلیل آن
48	4-1. بررسی کیفیت جاذب ها
48	4-1-1. عکسبرداری الکترونی (SEM)
52	4-1-2. پراش اشعه ی ایکس (XRD)
57	4-1-3. طیف سنجش مادون قرمز (FTIR)
60	4-2. جذب سطحی یون مس بر روی پلیمر آنیلین و نانو کامپوزیت آن
60	4-2-1. نتایج آزمایش بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب یون مس
63	4-2-2. نتایج آزمایش بررسی تأثیر زمان بر فرآیند جذب یون مس
64	4-2-3. نتایج آزمایش بررسی تأثیر مقدار مصرفی جاذب بر فرآیند جذب یون مس
66	4-2-4. نتایج آزمایش بررسی تأثیر غلظت اولیه ی یون مس بر شدت جذب آن
68	4-3. بررسی خطوط همدمای جذب

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

69 4-3-1. رسم نمودارهای ایزوترم های جذب و بررسی آنها
71 4-3-2. محاسبه ی پارامترهای مربوط به ایزوترم ها
73 فصل پنجم- نتیجه گیری و پیشنهادها
74 5-1. نتیجه گیری
75 5-2. پیشنهادها
76 منابع و مأخذ
77 فهرست منابع فارسی
79 فهرست منابع غیرفارسی
87 چکیده ی انگلیسی

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
1-1. شکل: ساختار شیمیایی مهمترین پلیمرهای هادی	6
4-1. شکل: تصویر میکروسکوپ الکترونی پلی آنیلین با بزرگنمایی 30000	49
4-2. شکل: تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/05 گرم)	49
4-3. شکل: تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/1 گرم)	50
4-4. شکل: تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/2 گرم)	50
4-5. شکل: تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/5 گرم)	51
4-6. شکل: تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (1 گرم)	51
4-7. شکل: پراش اشعه ی x نمونه ی پلی آنیلین	54
4-8. شکل: پراش اشعه ی x نمونه ی نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/05 گرم)	54
4-9. شکل: پراش اشعه ی x نمونه ی نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/1 گرم)	55
4-10. شکل: پراش اشعه ی x نمونه ی نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/2 گرم)	55
4-11. شکل: پراش اشعه ی x نمونه ی نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/5 گرم)	56
4-12. شکل: پراش اشعه ی x نمونه ی نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (1 گرم)	56
4-13. شکل: طیف FTIR مربوط به پلی آنیلین	57
4-14. شکل: طیف FTIR مربوط به نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/05 گرم)	58

- 4-15. شکل: طیف FTIR مربوط به نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/1 گرم)
58
- 4-16. شکل: طیف FTIR مربوط به نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/2 گرم)
59
- 4-17. شکل: طیف FTIR مربوط به نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (0/5 گرم)
59
- 4-18. شکل: طیف FTIR مربوط به نانو کامپوزیت پلی آنیلین- زیرکونیوم (1 گرم)
60

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
3-1. جدول : مشخصات اکسید زیرکونیوم	38
3-2. جدول: مقدار جذب یون مس در محلول های استاندارد آن	44
4-1. جدول: نتایج بدست آمده از تأثیر تغییر pH بر فرآیند جذب یون مس از پساب ساختگی توسط جاذب پلی آنیلین	61
4-2. جدول: نتایج بدست آمده از تأثیر تغییر pH بر فرآیند جذب یون مس از پساب ساختگی توسط جاذب نانوکامپوزیت پلی آنیلین – زیرکونیوم (0/1 گرم)	62
4-3. جدول: نتایج بدست آمده از تأثیر تغییر زمان بر فرآیند جذب یون مس از پساب ساختگی توسط جاذب پلی آنیلین	63
4-4. جدول: نتایج بدست آمده از تأثیر تغییر زمان بر فرآیند جذب یون مس از پساب ساختگی توسط جاذب نانوکامپوزیت پلی آنیلین – زیرکونیوم (0/1 گرم)	64
4-5. جدول: نتایج بدست آمده از تأثیر مقدار مصرفی جاذب بر فرآیند جذب یون مس از پساب ساختگی توسط جاذب پلی آنیلین	65
4-6. جدول: نتایج بدست آمده از تأثیر مقدار مصرفی جاذب بر فرآیند جذب یون مس از پساب ساختگی توسط نانو کامپوزیت پلی آنیلین – زیرکونیوم (0/1 گرم)	65
4-7. جدول: نتایج بدست آمده از تأثیر غلظت اولیه یون مس بر فرآیند جذب آن توسط جاذب پلی آنیلین	67
4-8. جدول: نتایج بدست آمده از تأثیر غلظت اولیه یون مس بر فرآیند جذب آن توسط نانو کامپوزیت پلی آنیلین – زیرکونیوم (0/1 گرم)	67

4-9. جدول: ثوابت مربوط به ایزوترم های لانگمیر و فروندلیچ 72

فهرست نمودارها

عنوان	صفحه
3-1. نمودار: نمودار استاندارد مقادیر جذب بر حسب غلظت	44
4-1. نمودار: بررسی اثر pH بر جذب مس توسط جاذب	62
4-2. نمودار: بررسی تأثیر زمان بر جذب مس توسط جاذب	64
4-3. نمودار: تأثیر مقدار جاذب بر درصد جذب مس	66
4-4. نمودار: تأثیر غلظت اولیه ی محلول حاوی یون مس بر میزان جذب آن	68
4-5. نمودار: نمودار ایزوترم لانگمیر مربوط به جاذب پلی آنیلین	69
4-6. نمودار: نمودار ایزوترم لانگمیر مربوط به جاذب نانو کامپوزیت پلی آنیلین – زیرکونیوم (0/1 گرم)	70
4-7. نمودار: نمودار ایزوترم فروندلیچ مربوط به جاذب پلی آنیلین	70
4-8. نمودار: نمودار ایزوترم فروندلیچ مربوط به جاذب نانو کامپوزیت پلی آنیلین – زیرکونیوم (0/1 گرم)	71

چکیده

آب ضروری ترین و مهمترین جزء منابع طبیعی مورد نیاز برای بقاء زندگی است. از این رو یافتن روشی مناسب برای تصفیه ی آب های آلوده از آلودگی ها از جمله فلزات سنگین اهمیت فراوانی دارد. هدف از این پژوهش سنتز نانو کامپوزیت پلی آنیلین – زیرکونیوم و بررسی ایزوترم های جذب فلز مس از محلول آبی است. بدین منظور ابتدا پلی آنیلین و نانو کامپوزیت آن بر پایه ی زیرکونیوم به روش شیمیایی و با استفاده از اکسندۀ ی یدات پتاسیم تهیه شدند. ویژگیهای جاذبها با استفاده از تکنیک های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش اشعه ی ایکس (XRD) و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) تعیین شدند. اثر پارامترهای مختلف مانند زمان تماس، pH محلول مس، مقدار جاذب مصرفی بر شدت جذب یون مس و تأثیر غلظت اولیه ی یون مس بر فرایند جذب آن بررسی گردیدند. مدت زمان لازم برای جذب یون مس توسط جاذب نانو کامپوزیت پلی آنیلین – زیرکونیوم (0/1 گرم)، 30 دقیقه بوده و بیشترین مقدار جذب در pH برابر 4 انجام گرفت. بررسی ها نشان داد که با افزایش مقدار مصرفی جاذب، راندمان جذب افزایش و با افزایش غلظت اولیه ی یون مس در محلول پساب ساختگی آن، راندمان جذب کاهش می یابد. نتایج حاکی از این بود، هنگامی که از جاذب نانو کامپوزیت پلی آنیلین – زیرکونیوم (0/1 گرم) بجای پلی آنیلین استفاده می شود، راندمان جذب به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. همچنین نتایج بیانگر این مطلب بود که جذب فلز مس با استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین – زیرکونیوم از هر دو مدل همدمای لانگمیر و فروندلیچ پیروی می کند اما مدل فروندلیچ مطابقت بیشتری با داده های تجربی دارد.

مقدمه

امروزه آلودگی منابع آب یکی از مشکلات اساسی به شمار می رود. از انواع آلاینده ها می توان به فلزات سنگین ، ترکیبات رادیواکتیو ، ترکیبات آلی و غیرآلی اشاره کرد . فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن و آثار زیان بار فیزیولوژیک بر جانداران ، اهمیتی ویژه در آلودگی زیست بوم دارند [1]. مس (II) یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است اما مقدار زیاد آن برای تمامی موجودات زنده ایجاد سمیت می کند . فعالیتهای بشری مانند : معدن کاوی ، ذوب فلزات ، کاربرد لجن فاضلابهای خانگی و صنعتی در زمین های کشاورزی ، استفاده از مس به عنوان قارچ کش و آفت کش موجب آلوده شدن آب و خاک به فلز مس می شود . غلظت های بالای این فلز ، جمعیت میکروبی اکوسیستم را تحت تأثیر قرار می دهد به طوری که غلظت 0/5 میلی گرم در لیتر آن جلبک ها و قارچ ها را مسموم می کند [2]. سازمان بهداشت جهانی¹ بیشینه ی غلظت قابل قبول مس در آب آشامیدنی را 1/5 میلی گرم در لیتر توصیه کرده است. حد مجاز آلاینده مس در تخلیه به آبهای سطحی ۱ میلی گرم در لیتر و در مصارف کشاورزی و آبیاری 0/2 میلی گرم در لیتر توصیه شده است [3].

حذف یون های فلزات سنگین از آب و فاضلابهای صنعتی بسیار مهم است و توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است . روشهای مختلفی مانند تبادل یونی ، اسمز معکوس ، رسوب الکتروشیمیایی ، تعویض یونی ، فرآیندهای غشایی ، تبخیر ، استخراج با حلال و جذب برای حذف یون های فلزات سنگین از محلولهای آبی استفاده شده است . از میان این روشها در سالهای اخیر روش جذب به دلیل اینکه روشی ساده ، کم هزینه و مؤثر برای حذف یون های فلزات سنگین است ، مورد توجه پژوهشگران آب و خاک قرار گرفته است [4-6].

در سالهای اخیر تحقیقاتی برای یافتن جاذبهای جدید به منظور حذف فلزات سنگین از پسابهای صنعتی صورت گرفته است که می توان از این جاذبها به جلبک های خشک شده ی صنایع سرکه سازی ، پوشش های پلیمری ، جاذب های سلولزی ، کربن فعال ساخته شده از پوسته ی نارگیل ، کربن فعال ساخته شده از پوست فندق ، بایومس ساکارومایسس سرویسیه² ، شلتوک اصلاح شده ، ذغال ساخته شده از پوست گردو و بادام ، آلومینای فعال اصلاح شده ، پودر لجن دفعی فاضلاب شهری ، کربن فعال ساقه برنج ، خاکستر باگاس ، بنتونیت ، فیلم ها و کامپوزیت های پلیمری اشاره کرد [7-15].

1-World Health Organization (WHO)

2-Saccharomyces Cervisiae Biomass

از پلیمرهای رسانا و کامپوزیت های آن ها به عنوان حسگر و در جداسازی فلزات سنگین ، گازها و مایعات از قبیل الکل ها و اسیدهای آلی و همچنین به عنوان پوشش روی فولاد و سایر فلزات ، به منظور محافظت در برابر خوردگی و پوشش روی اجسامی از قبیل سیلیس و به عنوان پوشش ضد الکتروسیته ی ساکن استفاده می شود [16-23].

در این میان نانوکامپوزیت ها از جایگاه ویژه ای برخوردار هستند . ظهور مواد نانو کامپوزیت ، تحول اساسی در خواص مکانیکی و حرارتی مواد ایجاد کرده است . نانوکامپوزیت ها در فناوری کاربردهای فراوانی دارند [24-25]. در بین نانو کامپوزیت ها توجه ی زیادی به نانوکامپوزیت های پلیمرهای هادی معطوف است و روند تحقیقات و صنعتی شدن این مواد در سطح جهانی قابل توجه می باشد . در میان پلیمرهای هادی ، به پلی آنیلین توجه ی به خصوصی شده است . دلیل این توجه ی خاص ، ساختار متغیر این پلیمر ، مکانیسم دوپه شدن خاص آن ، پایداری محیطی بسیار خوب ، فرایند انحلال خوب و کاربردهای وسیع آن به عنوان ماده ی الکترونیکی می باشد [26].

در این پژوهش با سنتز و استفاده از پلیمر پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین/ زیرکونیوم به عنوان جاذب ، آلودگی مس پساب ساختگی در شرایط مختلف از قبیل میزان جاذب های مصرفی ، زمان تماس بین جاذب ها و محلول مس ، pH محلول مس ، غلظت محلول مس و همدماهای جاذب لانگمیر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصله از این دو جاذب مورد مقایسه قرار گرفته است.

فصل اول

کلیات

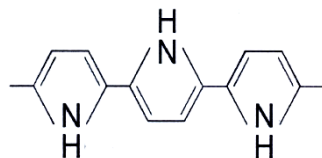
1-1- پلیمرهای هادی

از زمان پیدایش پلیمرها، کاربرد این مواد به عنوان يك عایق در ذهن تصور می‌شد ولی در دهه های اخیر گروه جدیدی از پلیمرهای آلی سنتز شده‌اند که مشخصاً از هدایت الکتریکی قابل ملاحظه‌ای برخوردارند. البته عدم پایداری اغلب پلیمرهای هادی در مقابل آب و هوا، کاربرد آنها را محدود ساخته است [27].

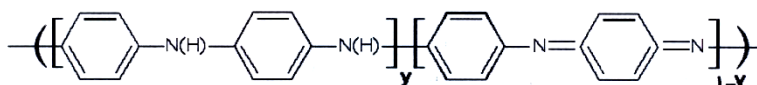
چند دهه نیست که امکان ساخت موادی به عنوان فلزات آلی با هدایتی بیش از مس حاصل گردیده است. عدم پایداری اغلب پلیمرهای هادی در مقابل آب و هوا کاربرد آنها را محدود ساخته است. با وجود تمامی مشکلات، باتریهای آلی که در آنها پلیمر جانشین فلز گردیده است اکنون به بازار راه یافته‌اند و افق روشنی را در این صنعت نمایان کرده‌اند. امروزه هیچ چیز نمی‌تواند مانع ورود ترانزیستورهای آلی به بازار الکترونیک و یا ساخت عصبهای مصنوعی در پزشکی گردد [28].

از انواع این پلیمرها می‌توان به پلی‌استیلین^۱، پلی‌تیوفن^۲، پلی‌پیرول^۳ و پلی‌انیلین^۴ اشاره کرد. در شکل (1-1) ساختار شیمیایی برخی از این پلیمرها ارائه شده است.

پیشرفت‌های بعدی حاکی است که پلیمرهایی می‌توان ساخت که رسانایی آنها در دمای اتاق بهتر از مس و در واقع بهتر از هر ماده دیگری باشد [29]. این پلیمرها حتی ممکن است در مواردی مانند هواپیما که وزن عامل محدودکننده می‌باشد جانشین سیم‌های مس شوند [30].

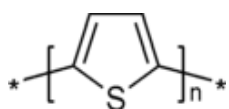


پلی پیرول

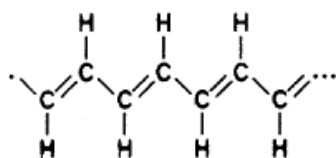


پلی آنیلین

- 1- Polyacetylene
- 2- Polythiophen
- 3- Polypyrrole
- 4- Polyaniline

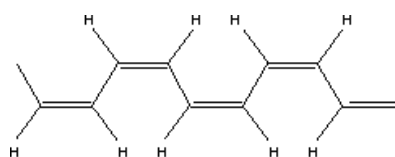


پلی تیوفن



پلی استیلین:

سیس



ترانس

شکل (1-1): ساختار شیمیایی مهمترین پلیمرهای هادی [31]

از دیگر عوامل محدودکننده ی کاربرد پلیمرهای هادی ، عدم حلالیت آنها در حلالهای معمولی و همچنین عدم ذوب این پلیمرها می باشد که تحقیقات وسیعی برای از بین بردن این محدودیت ها در حال انجام می باشد . مشکل عدم حلالیت یا کمی حلالیت در فرآیند تولید پلیمرهای هادی را می توان با استفاده از تولید کلونیدی پلیمرهای هادی ، کمی برطرف کرد [32].

از جمله بحثهای رو به رشد و مورد علاقه پژوهشگران ، تحقیق در مورد پلیمرهایی است که فعالیت الکتروشیمیایی دارند. این مواد با سامانه π هستند که ساختار الکترونی آنها به طور مشخص با فرآیندهای شیمیایی و الکتروشیمیایی اصلاح شده و عموماً به عنوان فرایندهای دوپه شدن مطرح می شوند [33].

1-1-1- پلیمر هادی پلی آنیلین

اگرچه پلی آنیلین سیاه تقریباً از صد سال پیش توسط H.Letheby در دانشگاه لندن با روش اکسایش مونومر در حضور اسید سولفوریک تولید شد ، ولی در سال 1985 بود که مک دیارمید و همکارانش کشف کردند . پلی آنیلین علاوه بر خواص رسانایی الکتریکی ، دارای پایداری خوبی در مقابل عوامل محیطی نظیر اکسیژن ، آب و حرارت می باشد . پلی آنیلین عمدتاً جزء پلیمرهای بی شکل بوده و