

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه مازندران

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه دکتری

مهندسی شیمی

عنوان پروژه :

تهیه کامپوزیتها و نانوکامپوزیتهای پلیمرهای هادی (پیروول و آنیلین)

و بررسی خواص آن و کاربرد آن در تصفیه فاضلابهای صنعتی (حذف

فلزات سنگین از قبیل آهن، منگنز، روی و کروم)

استاد راهنما :

پرفسور حسین عیسی زاده

استاد مشاور :

دکتر علی اصغر قریشی

ارائه دهنده:

محسن قربانی

خدای رابی ساگرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار نصیم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیایم و از ریشه آنها
شاخ و برگ بگیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودندشان تاج افتخاری است بر سرم
و نشان دلیلی است بر بودنم چرا که این دو وجود پس از پروردگاریه، مستی ام بوده اند و تم را گرفتند و راه رفتن را در این
داوی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند.

آموزگارانی که برایم زندگی؛ بودن و انسان بودن را معنا کردند
حال این برگ سبزی است تخمه درویش تقدیم آنان....

گفت استاد مبردرس از یاد

یاد باد آن چه مرا گفت استاد

یاد باد آن که مرا یاد آموخت

آدمی نان خورد از دولت یاد

باشکر و سپاس فراوان از زحمات و راهمائی های ارزنده و پدرانۀ استاد عزیزم جناب **پروفور صیسی زاده** که در انجام این

پروژه از هیچ کمک و راهمائی دریغ ننمودند و همانند پدری دلسوز و مهربان یار و یاور این جانب بوده اند.

همچنین از جناب آقای **دکتر قریشی** که در طول انجام این پروژه بنده را همراهی نمودند کمال تشکر را دارم. بعلاوه،

مراتب سپاس و امتنان خود را از حضور همه اساتید محترم دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل ابراز می دارم. از همه

مسئولین و کارکنان دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشگاه مازندران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشگاه تهران، دانشگاه علوم پزشکی

مازندران، مرکز قلب تهران، آزمایشگاه خاکشناسی بابل و پژوهشگاه پلیمر که به نوعی در انجام این پروژه یاریم نمودند تشکر و قدردانی می

نمایم.

چکیده

در این تحقیق تهیه پلیمرهای پلی‌پیرول و پلی‌آنیلین در حضور اکسیدکننده‌ها و حلال‌های مختلف و همچنین کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های آنها بر پایه خاک اره، سبوس، خاکستر سبوس و نانولوله کربن جهت جداسازی فلزات سنگین (آهن، منگنز، کروم و روی) از آب و فاضلاب‌های صنعتی مورد بررسی قرار گرفته است. غلظت اولیه یون‌های فلزی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و جداسازی در دمای محیط صورت گرفته است. به منظور بررسی رفتار و خواص متفاوت این نمونه‌ها از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی (*TEM&SEM*)، طیف سنجی مادون قرمز (*FTIR*) و اشعه ایکس (*XRD*) استفاده گردیده است. نتایج نشان داد که شکل شناختی، اندازه ذرات و ساختار شیمیایی محصولات به نوع کامپوزیت و نانوکامپوزیت سنتز شده بستگی دارد. بررسی طیف سنج مادون قرمز نشان داد با استفاده از افزودنی‌های مختلف طیف *FTIR* نیز دستخوش تغییرات جزئی در پیک‌ها می‌شود که به دلیل تاثیر این مواد بر ساختار پلیمر و تاثیر متقابل بر انرژی پیوند‌های محصول است. جهت انجام آزمایش‌های جداسازی از یک راکتور اختلاط کامل ناپیوسته و سیستم پیوسته (ستون جذب) استفاده شده است. در این قسمت *pH* بهینه، زمان اختلاط مناسب، دور همزن، غلظت یون فلزی و همچنین معادلات ایزوترم جذب و سینتیک مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده شرایط بهینه جداسازی حذف فلزات ذکر شده با استفاده از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده تقریباً مشابه بوده که برای حذف آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌پیرول/خاکستر سبوس، غلظت یون فلزی در آب ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=3$ ، زمان رسیدن به تعادل ۲۳ دقیقه و دور همزن ۴۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شده است. همچنین نتایج حاصل از بررسی معادلات جذب و سینتیک نشان می‌دهد در بین معادلات جذب و سینتیک، معادله لانگمویر و معادله شبه درجه دوم با داده‌های آزمایشگاهی سازگارتر است.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی‌پیرول، پلی‌آنیلین، شکل شناختی، ساختمان شیمیایی، تصفیه

فاضلاب، فلزات سنگین

فهرست مطالب

فصل اول: مبانی تئوری و نظری

۲	۱-۱- مقدمه
۴	۱-۲- پلیمرهای هادی پلی پیروول و پلی آنیلین
۶	۱-۳- کامپوزیت
۷	۱-۴- نانوکامپوزیت ها
۸	۱-۴-۱ روش های سنتز کامپوزیت ها و نانوکامپوزیت ها پلیمری
۹	۱-۴-۲- پلیمره شدن در جا
۱۰	۱-۴-۳- پلیمری شدن محلولی
۱۱	۱-۴-۴- انواع ساختارهای موجود در نانوکامپوزیت ها
۱۱	۱-۴-۴-۱ در میان لایه قرار داده شده
۱۱	۱-۴-۴-۲- از هم گسیخته شده
۱۲	۱-۵- کاربرد کامپوزیت ها و نانوکامپوزیت های پلیمرهای هادی
۱۲	۱-۵-۱- کاربرد پلیمر در تهیه باتری های پرشده و خازنها
۱۴	۱-۵-۲- کاربرد پلیمرهای هادی در سنسورها
۱۵	۱-۵-۳- کاربرد پلیمرهای هادی در شناساگرها
۱۵	۱-۵-۴- کاربرد های پزشکی
۱۶	۱-۵-۵- الیاف و پارچه های رسانا
۱۶	۱-۵-۶- فن آوری جداسازی و تصفیه
۱۷	۱-۶- فاضلاب
۱۷	۱-۶-۱- انواع فاضلاب
۱۷	۱-۶-۱-۱- فاضلاب خانگی
۱۸	۱-۶-۱-۲- فاضلاب صنعتی
۱۸	۱-۶-۲- اثر فاضلاب بر محیط زیست
۱۸	۱-۶-۳- اثر فاضلاب بر آب های جاری

۱۹	۱-۶-۴- تاریخچه تصفیه فاضلاب
۲۰	۱-۶-۵- روشهای تصفیه فاضلاب
۲۰	۱-۶-۵-۱- تصفیه شیمیایی
۲۰	۱-۶-۵-۲- تصفیه بیولوژیکی
۲۱	۱-۶-۵-۳- تصفیه فیزیکی
۲۱	۱-۶-۵-۳-۱- جذب سطحی
۲۳	۱-۶-۵-۳-۲- تاریخچه فرآیند جذب سطحی در صنعت تصفیه آب
۲۴	۱-۶-۵-۳-۳- جذب فیزیکی
۲۴	۱-۶-۵-۳-۴- جذب شیمیایی
۲۵	۱-۶-۵-۳-۵- تفاوت های جذب فیزیکی و شیمیایی
۲۵	۱-۶-۵-۳-۶- نیروهای جذب سطحی
۲۶	۱-۶-۵-۳-۷- آنالیز فرایند جذب سطحی
۲۷	۱-۶-۵-۳-۸- جاذب جامد
۲۸	۱-۶-۵-۳-۹- جاذب ها
۲۹	۱-۷-۷- تعادل در جذب سطح
۲۹	۱-۷-۱- ایزوترم لانگمویر
۳۱	۱-۷-۲- ایزوترم فروندلیچ
۳۳	۱-۷-۳- ایزوترم جذب تمکین
۳۴	۱-۸- سینتیک جذب
۳۵	۱-۹- هدف از انجام تحقیق
	فصل دوم: مروری بر تحقیقات پیشین
۳۸	۲-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده در حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب
	فصل سوم: بخش تجربی
۴۷	۳-۱- مشخصات دستگاهها
۴۸	۳-۲- مشخصات مواد

۴۹	۳-۳- روش تهیه پیرول با استفاده از افزودنیهای مختلف در محیط آبی
۴۹	۳-۳-۱- تهیه پلی پیرول در محیط آبی
۴۹	۳-۳-۲- تهیه پلی پیرول در محیط آبی با استفاده از مواد فعال کننده سطحی
۵۰	۳-۳-۳- تهیه پلی پیرول در محیط آبی در حضور اکسیدکننده های متفاوت
۵۰	۳-۴- روش تهیه پلی آنیلین با استفاده از افزودنیهای مختلف
۵۰	۳-۴-۱- سنتز پلی آنیلین در محیط آبی
۵۱	۳-۴-۲- تهیه پلی آنیلین در محیط آبی با استفاده از مواد فعال کننده سطحی
۵۱	۳-۴-۳- تهیه پلی آنیلین در محیط آبی در حضور اسیدهای و اکسید کننده های مختلف
۵۱	۳-۵- سنتز نانوکامپوزیت های پلی آنیلین و پلی پیرول
۵۱	۳-۵-۱- سنتز نانوکامپوزیت پلی آنیلین در حضور افزودنیهای مختلف
۵۲	۳-۵-۲- تهیه نانوکامپوزیت پیرول با استفاده از افزودنیهای مختلف
۵۲	۳-۶- حذف فلزات سنگین از محلول آبی و فاضلاب با استفاده از نانوکامپوزیت های پلی آنیلین و پلی پیرول
۵۲	۳-۶-۱- تهیه منحنی استاندارد
۵۳	۳-۶-۲- آزمایش های جذب در سیستم ناپیوسته
۵۴	۳-۶-۲-۱- آزمایش های تأثیر pH
۵۴	۳-۶-۲-۲- آزمایش های تأثیر غلظت اولیه
۵۵	۳-۶-۲-۳- آزمایش های تأثیر زمان اختلاط
۵۵	۳-۶-۲-۴- آزمایش های تأثیر دور همزن
۵۵	۳-۶-۲-۵- آزمایش های تعیین سینتیک جذب
۵۵	۳-۶-۲-۶- آزمایش های تعادلی
۵۶	۳-۶-۳- آزمایش های جذب در ستون پیوسته
۵۸	۳-۶-۳-۱- آنالیز داده ها در سیستم پیوسته
	فصل چهارم: نتایج آزمایشگاهی
۶۲	۴-۱- شکل شناختی
۶۲	۴-۱-۱- شکل شناختی پلی آنیلین در حضور اکسیدکننده های متفاوت

- ۶۴-۲-۱-۴ شکل شناختی پلی پیروول در حضور اکسیدکننده های متفاوت
- ۶۵-۳-۱-۴ شکل شناختی پلی آنیلین در حضور اسیدهای متفاوت
- ۶۷-۴-۱-۴ شکل شناختی نانوکامپوزیتهای پلی آنیلین و پلی پیروول بر پایه خاک اره
- ۶۹-۵-۱-۴ شکل شناختی نانوکامپوزیتهای پلی آنیلین و پلی پیروول بر پایه سبوس برنج
- ۷۱-۶-۱-۴ شکل شناختی نانوکامپوزیتهای پلی آنیلین و پلی پیروول بر پایه خاکستر سبوس
- ۷۳-۷-۱-۴ شکل شناختی نانوکامپوزیتهای پلی آنیلین و پلی پیروول بر پایه نانوتیوب کربن
- ۷۵-۸-۱-۴ بررسی شکل شناختی با استفاده از تصاویر TEM
- ۷۷-۲-۴ اندازه متوسط ذرات
- ۷۷-۱-۲-۴ اندازه متوسط ذرات نانوکامپوزیت های پلی پیروول
- ۷۸-۲-۲-۴ اندازه متوسط ذرات نانوکامپوزیت های پلی آنیلین
- ۸۰-۴-۴ بررسی ساختمان شیمیایی
- ۸۰-۱-۴-۴ بررسی ساختمان شیمیایی نانوکامپوزیت های پیروول
- ۸۲-۲-۴-۴ بررسی ساختمان شیمیایی نانوکامپوزیت های آنیلین
- ۸۳-۴-۴ بررسی ساختار نانوکامپوزیت
- ۸۳-۱-۴-۴ بررسی ساختار پلی پیروول و پلی آنیلین توسط تصویر X-ray
- ۸۵-۲-۴-۴ بررسی ساختار نانوکامپوزیت پلی پیروول و پلی آنیلین بر پایه خاک اره
- ۸۶-۳-۴-۴ بررسی ساختار نانوکامپوزیت پلی پیروول و پلی آنیلین بر پایه نانوتیوب کربن
- ۸۹-۵-۴ جداسازی فلزات سنگین از محلول آبی و فاضلاب با استفاده از نانوکامپوزیتهای پلی آنیلین و پلی پیروول
- ۸۹-۱-۵-۴ استفاده از سیستم ناپیوسته
- ۸۹-۱-۱-۵-۴ تعیین pH مناسب برای حذف یون آهن از محلول آبی
- ۹۰-۲-۱-۵-۴ اثر تغییر میزان غلظت اولیه بر روی میزان جداسازی
- ۹۱-۳-۱-۵-۴ بررسی تأثیر زمان اختلاط بر روی حذف یون آهن از محلول آبی
- ۹۲-۴-۱-۵-۴ بررسی تأثیر دور همزن بر روی حذف یون آهن از محلول آبی
- ۹۴-۵-۱-۵-۴ بررسی معادلات سینتیک جذب
- ۹۵-۱-۵-۶-۵-۴ تعیین ثابت سرعت جذب

۱۰۱	۴-۵-۱-۲- بررسی اثر نفوذ درون ذره ای
۱۰۲	۴-۵-۱-۶- بررسی معادلات جذب
۱۰۳	۴-۵-۱-۶- ایزوترم لانگمویر
۱۰۴	۴-۵-۱-۶- ایزوترم فرندلیچ
۱۰۵	۴-۵-۱-۳- ایزوترم تمکین
۱۰۸	۴-۵-۲- حذف یون آهن با استفاده از جاذبه‌های طبیعی در سیستم ناپیوسته
۱۱۰	۴-۵-۳- حذف فلزات سنگین از فاضلاب صنعتی با استفاده از سیستم ناپیوسته
۱۱۳	۴-۵-۴- حذف فلزات سنگین استفاده از سیستم پیوسته (ستون جذب)
۱۱۶	۴-۶- مکانیسم جذب
	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۱۹	۵-۱- خلاصه تحقیقات
۱۱۹	۵-۲- نتیجه گیری
۱۲۱	۵-۳- نوآوری تحقیق
۱۲۱	۵-۴- پیشنهادات برای تحقیقات آینده
۱۲۳	مراجع
۱۳۳	واژه نامه

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: ساختار شیمیایی مهمترین پلیمرهای هادی ۳
- شکل ۱-۲: مکانیزم حذف یونهای فلورید از محلول آبی با استفاده از پلی پیرول ۴۰
- شکل ۲-۲: مکانیزم احتمالی جذب یونهای جیوه توسط پلی آنیلین ۴۲
- شکل ۳-۲: مکانیزم پیشنهادی حذف یونهای جیوه و سرب آبی با استفاده از کopolymer سولفونیلن دیامین با پلی آنیلین ۴۴
- شکل ۱-۳: نمای سیستم پیوسته جذب مورد استفاده در آزمایشگاه ۵۵
- شکل ۲-۳: شماتیک ستون جذب استفاده شده ۵۵
- شکل ۳-۳: منحنی رخنه و زمانهای خستگی و رخنه ۵۹
- شکل ۱-۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی پلی آنیلین در محیط آبی (اسید سولفوریک مولار) با استفاده از: (a) یدات پتاسیم (b) پرمنگنات پتاسیم (c) کرومات پتاسیم (d) دی کرومات پتاسیم (e) پرسولفات سدیم (f) دی کرومات سدیم (g) پرسولفات آمونیوم به عنوان اکسید کننده ۶۳
- شکل ۲-۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی پلی پیرول در محیط آبی با استفاده از: (a) کلرید آهن (b) پرسولفات آمونیوم (c) پرمنگنات پتاسیم به عنوان اکسید کننده ۶۴
- شکل ۳-۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی پلی آنیلین در محیط آبی با استفاده از: (a) اسید نیتریک (b) اسید کلرید (c) اسید فرمیک (d) اسید پروپیونیک و (e) اسید فسفریک مولار با استفاده از اکسید کننده یدات پتاسیم ۶۶
- شکل ۴-۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی: (a) خاک اره (b) پلی آنیلین/خاک اره (c) پلی پیرول/خاک اره (d) پلی آنیلین/خاک اره با بزرگنمایی زیاد (e) پلی پیرول/خاک اره با بزرگنمایی زیاد ۶۸
- شکل ۵-۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی: (a) سبوس (b) پلی آنیلین/سبوس (c) پلی پیرول/سبوس (d) پلی آنیلین/سبوس با بزرگنمایی زیاد (e) پلی پیرول/سبوس با بزرگنمایی زیاد ۷۰
- شکل ۶-۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی: (a) خاکستر سبوس (b) پلی آنیلین/خاکستر (c) پلی پیرول/خاکستر (d) پلی آنیلین/خاکستر با بزرگنمایی زیاد (e) پلی پیرول/خاکستر با بزرگنمایی زیاد ۷۲

- شکل ۴-۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی: (a) نانوتیوب کربن (b) پلی آنیلین/ نانوتیوب کربن (c) پلی پیرول/ نانوتیوب کربن ۷۴
- (d) پلی آنیلین/ نانوتیوب کربن با بزرگنمایی زیاد (e) پلی پیرول/ نانوتیوب کربن با بزرگنمایی زیاد
- شکل ۴-۸: تصویر TEM: (a) پلی پیرول/سبوس، (b) پلی آنیلین / سبوس، (c) پلی پیرول/ خاکستر سبوس، (d) پلی آنیلین / خاکستر سبوس، (e) پلی پیرول/ نانوتیوب کربن و (f) پلی آنیلین/ نانوتیوب کربن ۷۶
- شکل ۴-۹: طیف FTIR (a) پلی پیرول خالص، (b) پلی پیرول/خاک اره، (c) پلی پیرول/ خاکستر سبوس، (d) پلی پیرول/سبوس و (e) پلی پیرول/نانوتیوب کربن در محیط آبی ۸۰
- شکل ۴-۱۰: طیف FTIR (a) پلی آنیلین خالص و نانوکامپوزیتهای (b) پلی آنیلین /خاک اره، (c) پلی آنیلین / سبوس، (d) پلی آنیلین / نانوتیوب کربن و (e) پلی آنیلین / خاکستر سبوس در محیط آبی (اسید سولفوریک مولار) ۸۲
- شکل ۴-۱۱: منحنی XRD مربوط به (a) پلی آنیلین و (b) پلی پیرول خالص ۸۴
- شکل ۴-۱۲: منحنی XRD مربوط به (a) خاک اره خالص، (b) نانوکامپوزیت پلی آنیلین/ خاک اره (c) نانوکامپوزیت پلی پیرول / خاک اره ۸۵
- شکل ۴-۱۳: منحنی XRD مربوط به (a) نانوتیوب، (b) نانوکامپوزیت پلی آنیلین/ نانوتیوب و (c) نانوکامپوزیت پلی پیرول / نانوتیوب ۸۷
- شکل ۴-۱۴: اثر تغییر pH بر روی حذف یون آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی پیرول/خاکستر سبوس ۸۹
- شکل ۴-۱۵: اثر تغییر میزان غلظت محلول بر روی حذف یون آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی پیرول/خاکستر سبوس ۹۱
- شکل ۴-۱۶: اثر تغییر زمان اختلاط بر روی حذف یون آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی پیرول/خاکستر سبوس ۹۲
- شکل ۴-۱۷: بررسی اثر دور همزن بر روی حذف یون آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی پیرول/خاکستر سبوس ۹۳
- شکل ۴-۱۸: نمودار جذب درجه اول برای جذب آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی پیرول/خاکستر سبوس ۹۵
- شکل ۴-۱۹: نمودار جذب شبه درجه اول برای جذب آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی پیرول/خاکستر سبوس ۹۶
- شکل ۴-۲۰: نمودار جذب شبه درجه دوم برای جذب آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی پیرول/خاکستر سبوس ۹۶
- شکل ۴-۲۱: بررسی اثر نفوذ درون ذره ای برای جاذب پلی پیرول بر پایه خاکستر سبوس در حذف آهن ۱۰۱
- شکل ۴-۲۲: نمودار خطوط همدمای جذب لانگمویر برای جذب آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی پیرول/خاکستر سبوس ۱۰۲

- شکل ۴-۲۳: نمودار خطوط همدمای جذب فرندلیچ برای جذب آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی پیرول/خاکستر سبوس ۱۰۴
- شکل ۴-۲۴: نمودار خطوط همدمای جذب تمکین برای جذب آهن با استفاده از نانوکامپوزیت پلی پیرول/خاکستر سبوس ۱۰۴
- شکل ۴-۲۵: تشکیل کمپلکس بین یون فلزی و گروههای عاملی خاک اره ۱۰۹
- شکل ۴-۲۶: نمودارهای رخنه برای حذف فلزات (a) منگنز (b) آهن (c) مس و (d) روی با استفاده از نانوکامپوزیت پلی ۱۱۴
- شکل ۴-۲۷: مکانیسم جذب آنیونها و کاتیونها بر روی سطح نانوکامپوزیت با استفاده از مراکز فعال N-H ۱۱۶

فهرست جدول ها

- جدول ۱-۳: مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق ۴۷
- جدول ۲-۳: اسامی و مشخصات مواد مورد استفاده در این تحقیق ۴۸
- جدول ۳-۳: آنالیز پساب کارخانجات نساجی و چوب و کاغذ ۵۶
- جدول ۴-۳: بررسی شرایط عملیاتی ستون جذب ۵۷
- جدول ۱-۴: اندازه متوسط ذرات پلی پیرول با استفاده از افزودنیهای مختلف در محیط آبی ۷۷
- جدول ۲-۴: اندازه متوسط ذرات پلی آنیلین با استفاده از افزودنیهای مختلف در محیط آبی ۷۹
- جدول ۳-۴: pH ، زمان اختلاط و دور همزن بهینه برای حذف روی، منگنز و کروم با استفاده از نانوکامپوزیتهای سنتز شده ۹۴
- جدول ۴-۴: pH ، زمان اختلاط و دور همزن بهینه برای حذف آهن و جیوه با استفاده از نانوکامپوزیتهای سنتز شده ۹۴
- جدول ۵-۴: ضرایب محاسبه شده برای رسم معادلات درجه اول، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم ۹۵
- جدول ۶-۴: ضرایب و ثابتهای معادلات سینتیک برای حذف کروم با استفاده از نانوکامپوزیتهای سنتز شده ۹۹
- جدول ۷-۴: ضرایب و ثابتهای معادلات سینتیک برای حذف منگنز با استفاده از نانوکامپوزیتهای سنتز شده ۹۹
- جدول ۸-۴: ضرایب و ثابتهای معادلات سینتیک برای حذف روی با استفاده از نانوکامپوزیتهای سنتز شده ۱۰۰
- جدول ۹-۴: ضرایب و ثابتهای معادلات سینتیک برای حذف آهن با استفاده از نانوکامپوزیتهای سنتز شده ۱۰۰
- جدول ۱۰-۴: ضرایب و ثابتهای معادلات جذب برای حذف کروم با استفاده از نانوکامپوزیتهای سنتز شده ۱۰۶
- جدول ۱۱-۴: ضرایب و ثابتهای معادلات جذب برای حذف منگنز با استفاده از نانوکامپوزیتهای سنتز شده ۱۰۶
- جدول ۱۲-۴: ضرایب و ثابتهای معادلات جذب برای حذف روی با استفاده از نانوکامپوزیتهای سنتز شده ۱۰۷
- جدول ۱۳-۴: ضرایب و ثابتهای معادلات جذب برای حذف آهن با استفاده از نانوکامپوزیتهای سنتز شده ۱۰۷
- جدول ۱۴-۴: میزان درصد حذف آهن توسط پلیمرهای هادی پیرول و آنیلین و جاذبهای طبیعی بطور خالص ۱۰۸
- جدول ۱۵-۴: میزان درصد حذف فلزات سنگین موجود در فاضلاب کارخانه چوب و کاغذ بعد از عمل تصفیه با استفاده از ۱۱۱

نانوکامپوزیتهای پلی پیروول و پلی آنیلین در سیستم ناپیوسته

جدول ۴-۱۶: میزان درصد حذف فلزات سنگین موجود در فاضلاب کارخانه نساجی بعد از عمل تصفیه با استفاده از

نانوکامپوزیتهای پلی پیروول و پلی آنیلین

جدول ۴-۱۷: پارامترهای حاصل از منحنی رخنه توسط جاذب نانوکامپوزیت پلیپیروول/خاکستر سیوس

فصل اول

مبانی تئوری

۱-۱- مقدمه

از زمان پیدایش پلیمرها، کاربرد این مواد به عنوان یک 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 [۱].

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 [۲].

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

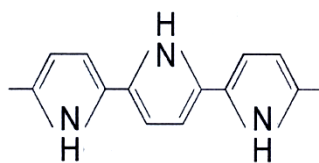
پیشرفت‌های بعدی حاکی است که پلیمرهایی می‌توان ساخت که رسانایی آنها در دمای اتاق بهتر از مس و در واقع بهتر از هر ماده دیگری باشد [۳]. این پلیمرها حتی ممکن است در مواردی مانند هواپیما که وزن عامل محدودکننده می‌باشد جانشین سیم‌های مس شوند [۴].

¹ - Polyacetylene

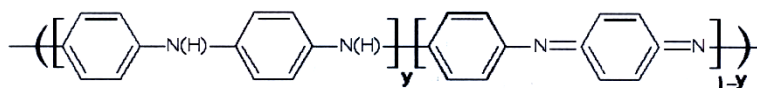
² - Polythiophen

³ - Polypyrrole

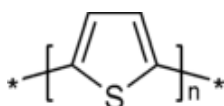
⁴ - Polyaniline



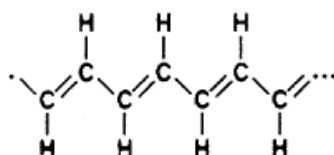
پلی پیرول



پلی آنیلین

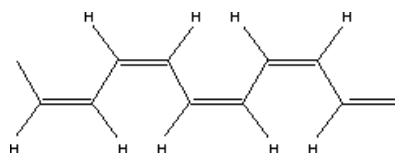


پلی تیوفن



پلی استیلن:

سیس



ترانس

شکل (۱-۱): ساختار شیمیایی مهمترین پلیمرهای هادی [۵]

از دیگر عوامل محدودکننده 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 محدودیتها 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 [۶].

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 [۷].

۲-۱- پلیمرهای پلی پیروول و پلی آنیلین

در بین پلیمرهای رسانا، پلی پیروول به علت زیست‌سازگاری، آسانی پلیمرشدن و پایداری شیمیایی بیشتر در مقایسه با پلی استیلن مورد توجه قرار گرفته است. پلیمر شدن پیروول به دو روش الکترواکسایش و اکسایش شیمیایی امکان پذیر است. در هر دو صورت ابتدا یک الکترون از پیروول جدا می‌شود و کاتیون-رادیکال پیروول ایجاد می‌گردد و بار رادیکال کاملاً در سطح حلقه انتشار می‌یابد. محاسبات اوربیتال مولکولی نشان می‌دهد که چگالی اسپین در موقعیت α در کاتیون-رادیکال پیروول از سایر موقعیتها بیشتر است، بنابراین پلیمر شدن از این ناحیه انتشار می‌یابد. خواص فیزیکی و ظاهری پلیمر بستگی به انتخاب روش پلیمر شدن دارد. پلی پیروول تهیه شده به روش اکسایش شیمیایی به صورت پودر ریز و به روش الکترو شیمیایی به شکل فیلم به دست می‌آید، به همین دلیل پلیمر حاصل از واکنش الکتروشیمیایی دارای رسانندگی الکتریکی بالاتری است [۸].

در سال ۱۹۸۱ دیاز در آزمایشگاه تحقیقاتی *IBM* در آمریکا توانست پلی پیروول را از طریق اکسایش الکتروشیمیایی در حلال استونیتریل و در مجاورت یک نمک آمین نوع چهارم ($Et_4N^+X^- / CH_3CN$) به دست آورد [۹]. در این واکنش تشکیل یک واسطه کاتیون-رادیکال فعال به پلیمر شدن در سطح آند منجر می‌شود. به اعتقاد وی رسانندگی فیلم پلی پیروول به دست آمده در آند به ماهیت آنیون نمک آمین نوع چهارم (X^-) بستگی دارد. او با این روش توانست به رسانندگی $200 S/cm$ دست یابد. اهمیت آنیون (X^-) در نمک آمین نوع چهارم به این دلیل است که آنیون نقش دوپه کننده را در پلیمر حاصل بازی می‌کند [۱۰].

واکنش پلیمر شدن اکسایشی پیروول در مجاورت کلرید آهن در محلول اتر نیز توسط میرز انجام شده که به ادعای وی رسانندگی پودر محصول (فشرده به صورت قرص)، $10^2 S/cm$ بوده است. برای بهبود خواص مکانیکی پلیمرهای رسانا روشهایی جهت تهیه انواع کامپوزیت پلی پیروول پیشنهاد شده است.

مثلاً کامپوزیتی از پلی‌پیرول و پلی‌یورتان با مقاومت مکانیکی نسبتاً خوب و رسانندگی الکتریکی S/cm ۰/۲ تهیه شده و شکل‌شناختی آن مورد بررسی قرار گرفته است. گروه دیگری از پژوهشگران ژاپنی فیلم‌های نازک کامپوزیت پلی‌متیل متاکریلات و پلی‌پیرول را در مجاورت پتاسیم پرسولفات به عنوان اکسندۀ تهیه کردند. پلیمرهای حاصل از لحاظ میزان عبور نور، سختی و رسانایی مورد بررسی قرار گرفتند.

در پژوهش دیگری نیز رسانندگی الکتریکی و شکل‌شناختی لایه متخلخل پلی‌پیرول، که به روش الکتروشیمیایی در محلول استونیتریل و در مجاورت پیریدینیوم کلروکرومات تهیه شده، مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۱].

پلی‌پیرول که در حالت اکسیدی یک پلیمر رسانای عالی می‌باشد، برای اولین بار به صورت الکتروشیمیایی تهیه شد و خواص آن توسط دیاز^۵ و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت. پلیمرهای رسانا مانند پلی‌پیرول را می‌توان به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی تهیه کرد. پلی‌پیرول به صورت توده در محیط آبی و غیرآبی با استفاده از اکسیدانت‌های مختلف تهیه و پودر سیاه رنگ حاصل در حلال‌های معمولی حل نمی‌گردد. فاکتورهای مختلفی از قبیل حلال، اکسیدانت، دما، زمان واکنش و همچنین غلظت اکسیدانت تأثیر اساسی روی هدایت الکتریکی پیرول تهیه شده به روش شیمیایی دارند [۱۲].

پلیمرهای هادی می‌توانند در مواردی از قبیل الکترودهای کاتالیستی، حسگرها و تهیه غشاءها بکار برده شوند. در میان پلیمرهای هادی پلی‌پیرول بدلیل رسانایی بالا، پایداری در مقابل هوا و گرما در دو دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به هر حال پلی‌پیرول نیز مانند بسیاری از پلیمرهای هادی در حلال‌های معمولی قابل حل نیست. همچنین این ماده گدازناپذیر است. زیرا قبل از اینکه ذوب شود تغییر ماهیت خواهد داد. خواص مکانیکی پایین، تردی، شکنندگی و فرایند ناپذیر بودن این پلیمر

⁵ - Diaz