



دانشگاه اراک
دانشکده علوم پایه

رساله دکتری تخصصی رشته شیمی (گرایش معدنی)

تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت های زئولیت-پلیمر و استفاده از
آنها به عنوان غشا جهت جداسازی و حذف
یون های فلزات سنگین و رنگدانه ها از پساب های صنعتی

پژوهشگر
هانیه علیخانی

استاد راهنما
دکتر مژگان زنده دل

استاد مشاور
دکتر ابوالفضل براتی

بهار ۱۳۹۰

چکیده

تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت های ژئولیت-پلیمر و استفاده از آنها به عنوان غشا جهت جداسازی و حذف یون های فلزات سنگین و رنگدانه ها از پساب های صنعتی

هانیه علیخانی

در این پروژه هیدروژل های نیمه در هم تنیده پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/پلی وینیل الکل با ترکیب درصد های متفاوت تهیه شده و سپس کارایی آن در جذب رنگدانه متیلن بلو مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت تا بهترین ترکیب درصد آن جهت جذب این رنگدانه مشخص شود. هم چنین شرایط بهینه جذب از قبیل دما، pH، مقدار جاذب و غلظت محلول متیلن بلو نیز تعیین شد.

در مرحله بعد با جایگزین کردن جامدات متخلخلی از جمله ژئولیت Y، MCM-41 و کلینوپتیلولیت به جای پلی وینیل الکل در شبکه پلیمری و آنیونی کردن این شبکه کامپوزیت های پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ژئولیت Y، MCM-41 و کلینوپتیلولیت تهیه شدند. شناسایی ساختار کامپوزیت های تهیه شده توسط روش های طیف سنجی مادون قرمز، پراش پرتو ایکس، تصاویر میکروسکوپ الکترونی انجام شد و بررسی رفتار حرارتی آن ها توسط ترموگرام های TGA مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. سپس از کامپوزیت های تهیه شده در جذب رنگدانه متیلن بلو استفاده شد و کارایی این کامپوزیت ها در جذب رنگدانه با یکدیگر مقایسه شد.

کاربرد دیگر این کامپوزیت ها استفاده از آن ها در حذف فلزات سنگین سرب و کادمیم بود که پس از تعیین شرایط بهینه، این آزمایشات انجام شد و میزان توانایی کامپوزیت ها در جذب فلزات سنگین با یکدیگر مقایسه شد. به منظور بررسی مکانیسم جذب نیز از هم دماهای

لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. در نهایت میزان نفوذ گازهای مختلف و گزینش پذیری کامپوزیت های تهیه شده در جذب این گازها نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

فصل اول - مقدمه و تئوری

۱-۱) هیدروژل ها.....	۱
۲-۱) دسته بندی هیدروژل ها بر اساس ساختمان مونومر اصلی آن ها.....	۴
۱-۲-۱) هیدروژل های بر پایه آکریل آمید (متاکریل آمید).....	۴
۲-۲-۱) مونومر آکرلیک اسید.....	۴
۳-۲-۱) هیدروژل های بر پایه پلی وینیل الکل.....	۵
۴-۲-۱) هیدروژل های بر پایه N- وینیل-۲- پیرولیدون.....	۶
۳-۱) روش های تهیه هیدروژل های ابرجاذب.....	۷
۱-۳-۱) پلیمر شدن محلولی.....	۷
۱-۱-۳-۱) پلیمریزاسیون مونومرهای گروه آکریل آمید.....	۸
۲-۳-۱) پلیمر شدن تعلیقی وارون.....	۱۰
۴-۱) خصوصیات شیمیایی و فیزیکی هیدروژل ها.....	۱۱
۱-۴-۱) ظرفیت جذب و مقاومت مکانیکی.....	۱۲
۲-۴-۱) تورم در هیدروژل ها.....	۱۲
۵-۱) جامد های متخلخل.....	۱۵
۶-۱) ژئولیت ها.....	۱۵
۱-۶-۱) طبقه بندی و ویژگی های ساختار ژئولیت.....	۱۸
۲-۶-۱) ژئولیت Y.....	۲۰
۷-۱) مزوپور MCM-41.....	۲۱
۱-۷-۱) مکانیسم کلی تهیه MCM-41.....	۲۳
۸-۱) ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت.....	۲۴
۹-۱) کامپوزیت ها.....	۲۶
۱۰-۱) نانو کامپوزیت ها.....	۲۸
۱-۱۰-۱) نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری.....	۳۰
۲-۱۰-۱) نانو کامپوزیت های زمینه سرامیکی.....	۳۱
۳-۱۰-۱) نانو کامپوزیت های زمینه فلزی.....	۳۲
۴-۱۰-۱) نانو کامپوزیت های زمینه بین فلزی.....	۳۲

- ۳۳ (۱۱-۱) روش های تولید نانوکامپوزیت های پلیمری.....
- ۳۳ (۱-۱۱-۱) مخلوط سازی مستقیم
- ۳۴ (۲-۱۱-۱) فراوری محلولی
- ۳۴ (۳-۱۱-۱) پلیمریزاسیون درجا
- ۳۵ (۱۲-۱) نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری حاوی نانو ذرات.....
- ۳۶ (۱۳-۱) نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری حاوی نانو لایه ها
- ۳۷ (۱۴-۱) نکات مهم در تولید نانو کامپوزیت ها
- ۳۸ (۱-۱۴-۱) پراکندگی
- ۳۸ (۲-۱۴-۱) آرایش
- ۳۸ (۳-۱۴-۱) ارزش اقتصادی
- ۳۹ (۱۵-۱) تکنیک های شناسایی کامپوزیت ها
- ۳۹ (۱-۱۵-۱) روش پراش پرتو X
- ۴۳ (۲-۱۵-۱) روش طیف سنجی مادون قرمز
- ۴۵ (۳-۱۵-۱) روش آنالیز حرارتی
- ۴۶ (۱-۳-۱۵-۱) اثر انرژی حرارتی بر مواد
- ۴۷ (۲-۳-۱۵-۱) آنالیز گرما - وزنی
- ۴۸ (۶-۳-۱۵-۱) کاربردهای روش آنالیز حرارتی.....
- ۴۹ (۷-۳-۱۵-۱) پایداری حرارتی
- ۵۰ (۴-۱۵-۱) روش میکرو سکوپ الکترونی روبشی
- ۵۲ (۱۶-۱) کاربردهای ابرجاذبها.....
- ۵۲ (۱-۱۶-۱) مصارف بهداشتی
- ۵۳ (۲-۱۶-۱) مصارف کشاورزی
- ۵۴ (۳-۱۶-۱) سایر کاربردها
- ۵۵ (۱۷-۱) کاربرد نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری.....
- ۵۶ (۱-۱۷-۱) جذب توسط نانوکامپوزیت های پلیمری.....
- ۵۸ (۱۸-۱) انواع آلودگی ها
- ۵۹ (۱۹-۱) آلودگی آب.....
- ۶۰ (۱-۱۹-۱) آلودگی آب بر اثر رنگدانه ها
- ۶۰ (۲-۱۹-۱) متیلن بلو.....
- ۶۲ (۳-۱۹-۱) آلودگی آب بر اثر پساب های صنعتی
- ۶۴ (۱-۳-۱۹-۱) یون های فلزی و نافلزی سمی موجود در پساب های صنعتی
- ۶۵ (۲-۳-۱۹-۱) سرب

- ۶۶ کادمیم (۳-۳-۱۹-۱)
- ۶۸ حذف فلزات سنگین (۴-۱۹-۱)
- ۶۹ جداسازی گازها (۲۰-۱)

فصل دوم- شرح آزمایش

- ۷۵ انواع آزمایش‌های انجام شده (۱-۲)
- ۷۶ مواد شیمیایی مورد استفاده (۲-۲)
- ۷۶ دستگاه‌های مورد استفاده (۳-۲)
- پلی (۴-۲) تهیه هیدروژل نیمه درهم تنیده پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ پلی وینیل الکل..... ۷۸
- بررسی میزان جذب متیلن بلو توسط هیدروژل پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ پلی وینیل الکل با ترکیب درصد‌های متفاوت ۷۹
- تأثیر pH بر روی جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ PVA ۸۱
- اثر دما بر روی جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ PVA ۸۲
- اثر مقدار جاذب بر روی جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ PVA ۸۲
- اثر غلظت اولیه متیلن بلو بر روی جذب آن ۸۲
- تهیه نانوکامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ ژئولیت Y ۸۳
- تهیه نانوکامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / MCM-41 ۸۴
- تهیه نانوکامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / کلینوپتیلولیت ۸۵
- اندازه‌گیری میزان تورم در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده ۸۵
- جذب متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / ژئولیت Y ۸۶
- جذب متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / MCM-41 ۸۷
- جذب متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / کلینوپتیلولیت ۸۷
- واحد جذب متیلن بلو ۸۸
- جذب فلزات سنگین ۸۸

- ۸۹ (۲-۱۸-۱) بررسی درصد جذب سرب و کادمیم به صورت تابعی از زمان
- ۹۰ (۲-۱۸-۲) اثر pH بر درصد جذب سرب و کادمیم توسط جاذب‌ها
- ۹۰ (۳-۱۸-۲) اثر غلظت جاذب بر درصد جذب سرب و کادمیم
- ۹۱ (۴-۱۸-۲) اثر دما بر درصد جذب سرب و کادمیم توسط جاذب‌ها
- ۹۱ (۵-۱۸-۲) اثر غلظت اولیه سرب و کادمیم بر ظرفیت جذب
- ۹۲ (۶-۱۸-۲) واجذب‌یون‌های سرب و کادمیم
- ۹۳ (۱۹-۲) جذب گازها

فصل سوم- بحث و نتیجه گیری

- ۹۷ (۱-۳) شناسایی کامپوزیت های تهیه شده
- ۹۷ (۲-۳) شناسایی توسط طیف مادون قرمز
- ۹۷ (۱-۲-۳) بررسی طیف مادون قرمز پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ PVA
- ۹۸ (۲-۲-۳) بررسی طیف مادون قرمز پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ زئولیت Y
- (۳-۲-۳) بررسی طیف مادون قرمز کامپوزیت پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ MCM-41
- ۹۸ (۴-۲-۳) بررسی طیف مادون قرمز کامپوزیت پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ کلینوپتیلولیت
- ۹۹ (۳-۳) شناسایی توسط XRD
- ۱۰۲ (۱-۳-۳) بررسی الگوی XRD پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ زئولیت Y
- ۱۰۳ (۲-۳-۳) بررسی الگوی XRD پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ MCM-41
- (۳-۳-۳) بررسی الگوی XRD کامپوزیت پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ کلینوپتیلولیت
- ۱۰۳ (۴-۳) شناسایی توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM)
- ۱۰۷ (۱-۴-۳) بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ PVA
- ۱۰۷ (۲-۴-۳) بررسی مورفولوژی پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ زئولیت Y
- ۱۰۷ (۳-۴-۳) بررسی مورفولوژی پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ MCM-41
- (۴-۴-۳) بررسی مورفولوژی کامپوزیت پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/ کلینوپتیلولیت
- ۱۰۸ (۵-۳) بررسی رفتار حرارتی توسط TGA
- ۱۱۲

- (۳-۵-۱) بررسی رفتار حرارتی هیدروژل پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/PVA ۱۱۲
- (۳-۵-۲) بررسی رفتار حرارتی پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ زئولیت Y ۱۱۲
- (۳-۵-۳) بررسی رفتار حرارتی پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/MCM-41 ۱۱۳
- (۳-۵-۴) بررسی رفتار حرارتی کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / کلینوپتیلولیت ۱۱۴
- (۳-۶) بررسی تأثیر ترکیب درصد اجزای مختلف هیدروژل نیمه درهم تنیده شده پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / پلی وینیل الکل در جذب متیلن بلو ۱۱۷
- (۳-۶-۱) تأثیر غلظت مولی آکریل آمید ۱۱۷
- (۳-۶-۲) تأثیر غلظت مولی آکرلیک اسید ۱۱۷
- (۳-۶-۳) اثر افزایش غلظت مولی پلیمر خطی پلی وینیل الکل ۱۱۹
- (۳-۶-۴) اثر افزایش غلظت مولی متیلن بیس آکریل آمید ۱۲۰
- (۳-۶-۵) تعیین ترکیب درصد بهینه پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / PVA ۱۲۱
- (۳-۷) تعیین شرایط بهینه جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/PVA ۱۲۲
- (۳-۷-۱) تأثیر pH بر روی جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/PVA ۱۲۲
- (۳-۷-۲) تأثیر دما بر روی جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/PVA ۱۲۲
- (۳-۷-۳) تأثیر مقدار جاذب بر روی جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/PVA ۱۲۳
- (۳-۷-۴) تأثیر غلظت اولیه متیلن بلو بر روی جذب آن توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/PVA ۱۲۴
- (۳-۸) شرایط بهینه جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/PVA ۱۲۶
- (۳-۹) بررسی رفتار تورمی در کامپوزیت‌های پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) زئولیت Y، MCM-41 و کلینوپتیلولیت ۱۲۷
- (۳-۱۰) بررسی جذب متیلن بلو توسط زئولیت Y، MCM-41، کلینوپتیلولیت و کامپوزیت های پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) زئولیت Y، MCM-41 و کلینوپتیلولیت ۱۲۸
- (۳-۱۰-۱) بررسی جذب متیلن بلو توسط زئولیت Y ۱۲۸
- (۳-۱۰-۲) بررسی جذب متیلن بلو توسط کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ زئولیت Y ۱۲۹
- (۳-۱۰-۳) بررسی جذب متیلن بلو توسط MCM-41 ۱۳۰

- (۳-۱۰-۴) بررسی جذب متیلن بلو توسط کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/MCM-41/..... ۱۳۱
- (۳-۱۰-۵) بررسی جذب متیلن بلو توسط کلینوپتیلولیت..... ۱۳۲
- (۳-۱۰-۶) بررسی جذب متیلن بلو توسط کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ کلینوپتیلولیت..... ۱۳۳
- (۳-۱۱) مقایسه بین ژئولیت Y، MCM-41، کلینوپتیلولیت و کامپوزیت‌های پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ ژئولیت Y، MCM-41 و کلینوپتیلولیت در جذب متیلن بلو..... ۱۳۴
- (۳-۱۲) بررسی میزان واجذب متیلن بلو از کامپوزیت‌های تهیه شده..... ۱۳۸
- (۳-۱۳) جذب فلزات سنگین..... ۱۴۲
- (۳-۱۴) جذب یون‌های فلزی سرب و کادمیم توسط کامپوزیت‌های تهیه شده..... ۱۴۲
- (۳-۱۴-۱) بررسی تأثیر زمان بر روی درصد جذب سرب و کادمیم توسط کامپوزیت‌های تهیه شده..... ۱۴۲
- (۳-۱۴-۲) بررسی اثر pH بر درصد جذب سرب و کادمیم توسط جاذب‌های تهیه شده..... ۱۴۴
- (۳-۱۴-۳) اثر افزایش مقدار جاذب بر روی درصد جذب سرب و کادمیم..... ۱۴۶
- (۳-۱۴-۴) تأثیر دما بر روی درصد جذب سرب و کادمیم..... ۱۴۸
- (۳-۱۴-۵) اثر غلظت اولیه یون سرب و کادمیم بر روی ظرفیت جذب..... ۱۴۹
- (۳-۱۵) هم‌دماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ..... ۱۵۱
- (۳-۱۵-۱) هم‌دماهای جذب لانگمویر..... ۱۵۲
- (۳-۱۵-۲) هم‌دمای جذب لانگمویر برای یون‌های سرب و کادمیم..... ۱۵۳
- (۳-۱۵-۳) هم‌دماهای جذب فروندلیچ..... ۱۵۵
- (۳-۱۵-۴) هم‌دمای جذب فروندلیچ برای سرب و کادمیم..... ۱۵۵
- (۳-۱۶) بررسی واجذب یون‌های سرب و کادمیم..... ۱۵۷
- (۳-۱۷) مقایسه بین ژئولیت Y، MCM-41، کلینوپتیلولیت و کامپوزیت‌های پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ ژئولیت Y، MCM-41 و کلینوپتیلولیت در جذب یون‌های سرب و کادمیم..... ۱۵۹
- (۳-۱۸) مقایسه با دیگر جاذب‌ها..... ۱۶۱
- (۳-۱۹) جذب گازها..... ۱۶۳
- منابع..... ۱۶۹

فهرست جدول ها

جدول (۱-۱) مزوفازهای غربال های مولکولی سیلیکاتی M41S و پارامترهای سنتزی حاکم بر آن.....	۲۲
جدول (۲-۱) خواص کلینوپتیلولیت.....	۲۵
جدول (۳-۱) خواص تبادل یونی کلینوپتیلولیت.....	۲۵
جدول (۱-۲) نسبت‌های مولی متفاوت اجزاء سازنده هیدروژل پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات).....	۸۰
جدول (۱-۳) پارامتر n و مکانیسم واجذب در کامپوزیت های تهیه شده.....	۱۴۱
جدول (۲-۳) پارامترهای مربوط به هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ جذب یون سرب.....	۱۵۷
جدول (۳-۳) پارامترهای مربوط به هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ جذب یون کادمیم.....	۱۵۷
جدول (۴-۳) مقایسه بین q_{max} جاذب های تهیه شده با جاذب های دیگر در جذب یون سرب.....	۱۸۲
جدول (۵-۳) مقایسه بین q_{max} جاذب های تهیه شده با جاذب های دیگر در جذب یون کادمیم.....	۱۶۲
جدول (۶-۳) داده های مربوط به جذب گازها توسط غشاهای تهیه شده.....	۱۶۲

فهرست شکل ها

- شکل (۱-۱) طرحی کلی از شبکه هیدروژل معمولی در مقایسه با یک شبکه ابر جاذب ۳
- شکل (۲-۱) دimer شدن آکرلیک اسید طی واکنش افزایشی مایکل و تولید بتا - آکریلوکسی پروپیونیک اسید ۵
- شکل (۳-۱) واحدهای ثانویه ساختار ۱۹
- شکل (۴-۱) واحد سودالیت ۲۲
- شکل (۵-۱) ساختارهای زئولیت های A , Y ۲۰
- شکل (۶-۱) قطر حفرات زئولیت های A , Y ۲۱
- شکل (۷-۱) انواع مزوفازهای ترکیبات M41S (a) هگزاگونالی ، (b) مکعبی ، (c) لایه ای ۲۲
- شکل (۸-۱) تشکیل MCM-41 از سورفکتانت های آلی و ماده معدنی ۲۳
- شکل (۹-۱) طبقه بندی کامپوزیت ها ۲۸
- شکل (۱۰-۱) مورفولوژی حالات مختلف توزیع لایه های سیلیکات در یک نانو کامپوزیت پلیمری ۳۷
- شکل (۱۱-۱) ۴۰
- شکل (۱۲-۱) منحنی های XRD برای سه نوع مختلف از نانو کامپوزیت ها ۴۳
- شکل (۱۳-۱) خطوط (-) چهار وجهی های داخلی غیر وابسته به ساختار و خطوط (---) چهار وجهی های خارجی وابسته به ساختار ۴۴
- شکل (۱۴-۱) برخی از روش های آنالیز حرارتی ، پارامترهای اندازه گیری شده در هر روش ، ابزار و دستگاه مورد استفاده و نمونه ای از گراف های حاصله ۴۶
- شکل (۱۵-۱) منحنی TG برای یک واکنش تک مرحله ای ۴۷
- شکل (۱۶-۱) نمونه ای از بنتونیت قبل و بعد از تشکیل کامپوزیت با پلی آکریل آمید ۵۱
- شکل (۱۷-۱) ساختار متیلن بلو ۶۱
- شکل (۱۸-۱) روند تکامل سیستم های غشایی جداسازی گاز ۷۰
- شکل (۱-۲) نمایی از دستگاه Dr. Blade ۹۴
- شکل (۲-۲) قالب نمونه های مورد نظر جهت استفاده در دستگاه اندازه گیری جذب گازها . ۹۵
- شکل (۳-۲) نمای کلی دستگاه اندازه گیری جذب گازها ۹۵
- شکل (۱-۳) طیف FT-IR پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات) ۱۰۰
- شکل (۲-۳) طیف FT-IR پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/PVA ۱۰۰
- شکل (۳-۳) طیف FT-IR پلی (آکریل آمید- کو- پتاسیم آکریلات)/زئولیت Y ۱۰۱

- شکل (۳-۴) طیف FT-IR پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/MCM-41 ۱۰۱
- شکل (۳-۵) طیف FT-IR پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/کلینوپتیلولیت ۱۰۲
- شکل (۳-۶) الگوی XRD زئولیت Y ۱۰۴
- شکل (۳-۷) الگوی XRD پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/زئولیت Y ۱۰۴
- شکل (۳-۸) الگوی XRD MCM-41 ۱۰۵
- شکل (۳-۹) الگوی XRD پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/MCM-41 ۱۰۵
- شکل (۳-۱۰) الگوی XRD کلینوپتیلولیت ۱۰۶
- شکل (۳-۱۱) الگوی XRD پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/کلینوپتیلولیت ۱۰۶
- شکل (۳-۱۲) تصویر هیدروژل پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/PVA ۱۰۸
- شکل (۳-۱۳) تصویر ذرات زئولیت Y ۱۰۹
- شکل (۳-۱۴) تصویر کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ زئولیت Y ۱۰۹
- شکل (۳-۱۵) تصویر ذرات MCM-41 ۱۱۰
- شکل (۳-۱۶) تصویر کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ MCM-41 ۱۱۰
- شکل (۳-۱۷) تصویر ذرات کلینوپتیلولیت ۱۱۱
- شکل (۳-۱۸) تصویر کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ کلینوپتیلولیت ۱۱۱
- شکل (۳-۱۹) ترموگرام TGA پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) ۱۱۴
- شکل (۳-۲۰) ترموگرام TGA هیدروژل پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/PVA ۱۱۵
- شکل (۳-۲۱) ترموگرام TGA کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ زئولیت Y ۱۱۵
- شکل (۳-۲۲) ترموگرام ATGA کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/MCM-41 ۱۱۶
- شکل (۳-۲۳) ترموگرام TGA کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/کلینوپتیلولیت ۱۱۶
- شکل (۳-۲۴) منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط هیدروژل تهیه شده با ترکیب درصدی متفاوت آکریل آمید نسبت به زمان ۱۱۸
- شکل (۳-۲۵) منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط هیدروژل تهیه شده با ترکیب درصدی متفاوت آکرلیک اسید نسبت به زمان ۱۱۹
- شکل (۳-۲۶) منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط هیدروژل تهیه شده با ترکیب درصدی متفاوت پلی وینیل الکل نسبت به زمان ۱۲۰
- شکل (۳-۲۷) منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط هیدروژل تهیه شده با ترکیب درصدی متفاوت متیلن بیس آکریل آمید نسبت به زمان ۱۲۱

شکل (۳-۲۸) درصد جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / PVA در pH های مختلف به صورت تابعی از زمان ۱۲۲

شکل (۳-۲۹) درصد جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / PVA در دماهای مختلف به صورت تابعی از زمان ۱۲۴

شکل (۳-۳۰) درصد جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / PVA با مقادیر مختلف جاذب به صورت تابعی از زمان ۱۲۵

شکل (۳-۳۱) درصد جذب متیلن بلو توسط پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / PVA در محلول هایی با غلظت های مختلف متیلن بلو به صورت تابعی از زمان ۱۲۷

شکل (۳-۳۲) رفتار تورمی کامپوزیت های پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / ژئولیت Y MCM-41 و کلینوپتیلولیت ۱۲۷

شکل (۳-۳۳) منحنی استاندارد جذب متیلن بلو در غلظت های مختلف ۱۲۸

شکل (۳-۳۴) منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط مقادیر مختلف کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / ژئولیت Y نسبت به زمان ۱۲۹

شکل (۳-۳۵) منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط مقادیر مختلف کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / ژئولیت Y نسبت به زمان ۱۳۰

شکل (۳-۳۶) منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط مقادیر مختلف MCM-41 نسبت به زمان ۱۳۱

شکل (۳-۳۷) منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط مقادیر مختلف کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / MCM-41 نسبت به زمان ۱۳۲

شکل (۳-۳۸) منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط مقادیر مختلف کلینوپتیلولیت نسبت به زمان ۱۳۳

شکل (۳-۳۹) منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط مقادیر مختلف کامپوزیت پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / کلینوپتیلولیت نسبت به زمان ۱۳۴

شکل (۳-۴۰) درصد جذب متیلن بلو توسط ژئولیت Y، MCM-41، کلینوپتیلولیت و کامپوزیت های پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / ژئولیت Y، MCM-41 و کلینوپتیلولیت ۱۳۵

شکل (۳-۴۱) جاذب پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / ژئولیت Y قبل (راست) و بعد (چپ) از جذب متیلن بلو ۱۳۷

شکل (۳-۴۲) محلول متیلن بلو قبل از فرایند جذب (a)، ۶۰ دقیقه پس از شروع جذب (b)، ۳۶۰ دقیقه پس از شروع جذب (c)، یک شبانه روز پس از شروع جذب (d) توسط جاذب پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات) / ژئولیت Y ۱۳۷

شکل (۳-۴۳) طرحی شماتیک از برهم‌کنش میان گروه‌های کربوکسیلات در زنجیره پلیمری و هم‌چنین سطوح زئولیت یا کلینوپتیلولیت با رنگدانه متیلن‌بلو ۱۳۸

شکل (۳-۴۴) منحنی نسبت رهاسازی متیلن‌بلو از کامپوزیت‌های تهیه شده بر حسب زمان ۱۴۰

شکل (۳-۴۵) تأثیر زمان بر روی درصد جذب سرب توسط کامپوزیت‌های تهیه شده ۱۴۴

شکل (۳-۴۶) تأثیر زمان بر روی درصد جذب کادمیم توسط کامپوزیت‌های تهیه شده ۱۴۴

شکل (۳-۴۷) اثر pH بر روی درصد جذب سرب توسط جاذب‌های تهیه شده ۱۴۶

شکل (۳-۴۸) اثر pH بر روی درصد جذب کادمیم توسط جاذب‌های تهیه شده ۱۴۶

شکل (۳-۴۹) اثر افزایش مقدار جاذب‌های تهیه شده بر روی درصد جذب سرب ۱۴۷

شکل (۳-۵۰) اثر افزایش مقدار جاذب‌های تهیه شده بر روی درصد جذب کادمیم ۱۴۸

شکل (۳-۵۱) تأثیر دما بر روی درصد جذب سرب توسط جاذب‌های تهیه شده ۱۴۸

شکل (۳-۵۲) تأثیر دما بر روی درصد جذب کادمیم توسط جاذب‌های تهیه شده ۱۴۹

شکل (۳-۵۳) تأثیر غلظت اولیه یون سرب بر روی جذب آن توسط جاذب‌های مورد استفاده ۱۵۰

شکل (۳-۵۴) تأثیر غلظت اولیه یون کادمیم بر روی جذب آن توسط جاذب‌های مورد استفاده ۱۵۱

شکل (۳-۵۵) منحنی‌های لانگمویر برای جذب یون سرب توسط جاذب‌های تهیه شده .. ۱۵۴

شکل (۳-۵۶) منحنی‌های لانگمویر برای جذب یون کادمیم توسط جاذب‌های تهیه شده ۱۵۴

شکل (۳-۵۷) منحنی‌های فروندلیچ برای جذب یون سرب توسط جاذب‌های تهیه شده .. ۱۵۶

شکل (۳-۵۸) منحنی‌های فروندلیچ برای جذب یون کادمیم توسط جاذب‌های تهیه شده ۱۵۶

شکل (۳-۵۹) نمودار مربوط به جذب یون‌های سرب و کادمیم از جاذب پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ زئولیت Y در طی ۱۰ مرحله ۱۵۸

شکل (۳-۶۰) درصد جذب سرب توسط زئولیت Y، MCM-41، کلینوپتیلولیت و کامپوزیت‌های پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ زئولیت Y، MCM-41 و کلینوپتیلولیت ۱۶۰

شکل (۳-۶۱) درصد جذب سرب توسط زئولیت Y، MCM-41، کلینوپتیلولیت و کامپوزیت‌های پلی (آکریل آمید-کو-پتاسیم آکریلات)/ زئولیت Y، MCM-41 و کلینوپتیلولیت ۱۶۱



فصل اول

مقدمه و تئوری

فصل اول- مقدمه و تئوری

(۱-۱) هیدروژل ها

از نظر علمی ژل به طور معمول به ماده ای گفته می شود که وقتی در حلال مناسب خود قرار گیرد ضمن جذب حلال و ایجاد تورم حل نشود. از نظر شیمیایی ساختار یک ژل می تواند پلیمری (درشت مولکولی) باشد یا نباشد. به هر حال این ماده ساختاری شبکه ای یا سه بعدی دارد که نمی تواند در حلال خود حل شود. چنانچه ژل آب دوست باشد آن را هیدروژل می نامند. هیدروژل ابر جاذب، پلیمری آب دوست با شبکه سه بعدی است که قابلیت جذب و نگه داری مقادیر زیادی آب و محلول های آبی را دارد حتی اگر تحت فشار باشد [۱-۳].

میزان جذب آب هیدروژل های معمولی به مراتب کمتر از مقدار جذب آب به وسیله هیدروژل ابر جاذب است (%۱۰۰-۴۰ در مقابل %۱۰۰۰۰-۱۰۰۰۰). گرچه هیدروژل ها و جاذب ها ساختار به طور کامل مشابهی دارند اما عمدتاً به دلیل تعداد پیوندهای عرضی به مراتب بیشتر در اغلب هیدروژل ها جذب آن ها بسیار کمتر و البته سختی و استحکام ژل متورم در آن ها به مراتب بیشتر است. با وجود این ابر جاذب ها همواره یکی از زیر گروه های مهم خانواده بزرگ و پر اهمیت هیدروژل ها به حساب می آیند.

به طور کلی پلیمر ابر جاذب (SAP)^۱ به ماده پلیمری خشک و به طور معمول شکر مانند با توانایی جذب محلول آبی به میزان چندین برابر وزن خود و با قابلیت نگه داری آن در خود اطلاق می شود. ذرات ماده متورم شده تغییر شکل کلی نمی دهند، بنابراین هر ذره ابر جاذب خشک به هر شکلی که باشد (دانه ، لیف ، فیلم و ...) در حالت جذب آب و متورم شده نیز قاعدتاً باید همان شکل هندسی اولیه را داشته باشند [۳] . هیدروژل به دست آمده از تورم ابر جاذب خشک نباید خیلی نرم و شل باشد بلکه باید به قدر کافی سخت و محکم باشد تا هنگام

^۱ . Super absorbent polymer

قرار گیری در آب از نظر مکانیکی قوام خود را حفظ و در برابر جاری شدن و حل شدن مقاومت کند.

اولین تولید هیدروژل ها با قابلیت تورم ۵۰ - ۴۰ درصد در سال ۱۹۵۰ انجام شد [۴]، که بر پایه هیدروکسی آلکیل متاکریلات^۲ و مونومرهای وابسته بود. استفاده از این هیدروژل ها در ساخت لنزهای تماسی تحول عظیمی در علم چشم پزشکی ایجاد کرده است [۵].

اگرچه اولین گزارشی که راجع به تولید هیدروژل ها ارائه شده است مربوط به سال های ۱۹۵۰ است، ولی در واقع اولین سنتز پلیمرهای جاذب آب، توسط رکن^۳ در سال ۱۹۳۸ میلادی به وسیله کوپلیمریزاسیون آکرلیک اسید و یک کومونومر دی وینیلی انجام شد که نتیجه آن تولید یک ژل غیرقابل حل در حلال با قابلیت تورم کم بود [۶]. بعد از او، اولیو^۴ از کمپانی شیمیایی هرکولس^۵ در سال ۱۹۵۳ هیدروژلی را بر پایه کربوکسی متیل سلولز تهیه کرد [۷]. سپس راید^۶ در سال ۱۹۶۸ کار اولیو را بر روی مجموعه ای از پلیمرهای طبیعی - پلی ساکاریدها - توسعه داد [۸]. بر اساس تحقیقات کازانسکی^۷ و همکارانش [۹]، فلوری^۸ [۱۰] با انتشار کتاب مرجع خود راجع به شیمی فیزیک پلیمرها، ترمودینامیک تورم هیدروژل ها را بر پایه ژل پلی متاکریلیک اسید توضیح داد.

توسعه هیدروژل ها با قدرت جذب بالا در اواخر دهه ۷۰ و اوایل دهه ۸۰ میلادی رخ داد که به واسطه آن کاربرد هیدروژل ها بسیار توسعه یافت. بعضی از این موارد استفاده عبارت است از: جاذب های قوی آب برای حل بعضی مواد در زمینه داروسازی و کشاورزی [۱۱] و کاربردهای زیست محیطی [۱۲]، واسطه غذایی برای میکروارگانیسم ها [۱۳]، کنترل رهایش دارو [۱۴]،

². Hydroxy alkyl methacrylate

³. Rekren

⁴. Olive

⁵. Hercules

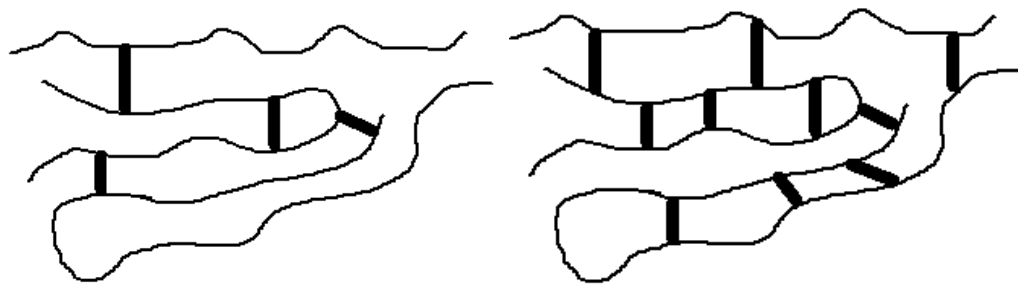
⁶. Ride

⁷. Kazanski

⁸. Flory

موادی برای معالجه زخم های باز و سوختگی ها [۱۵]، وسایل بهداشتی مختلف [۱۶]، تصفیه و بازیابی مایعات یا تغلیظ محلول های رقیق پروتئین [۱۷]، فلج کردن فعالیت زیستی مولکول ها [۱۸]، به عنوان جاذب برای حذف آلوده کننده های آب مانند رنگ های کاتیونی [۱۹]، غشاهای نیمه تراوا [۲۰]، تهیه لنزهای نرم [۲۱].

ابر جاذب های آکریلی در میان انواع گوناگون ابر جاذب ها بیشترین اهمیت را دارند و تقریباً تمام تولیدات صنعتی این مواد در دنیا ساختار آکریلی آنیونی دارند . خواص خوب این ابر جاذب ها به ویژه از نظر میزان جذب ، سرعت جذب ، قوام و استحکام مکانیکی ژل متورم و ارزان بودن مونومرهای آکریلی سبب جذابیت و گسترش این خانواده از ابر جاذب ها شده است. ابر جاذب، شبکه پلیمری به شدت آب دوستی است که در آب به مقدار زیادی متورم می شود، اما به دلیل وجود تعداد اندکی پیوند های عرضی حل نمی شود. بنابراین ابر جاذب، پلیمری با اتصالات عرضی است که گروه های عاملی آب دوست (مانند OH ، NH_2 ، COOH ، COONa ، SO_3H و...) نیز دارد. به این ترتیب بر خلاف هیدروژل های معمول مقادیر فوق العاده زیادی آب را جذب می کند . شکل (۱-۱) طرحی کلی از شبکه هیدروژل معمولی را در مقایسه با یک شبکه ابر جاذب نشان می دهد.



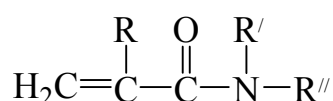
شکل (۱-۱) طرحی کلی از شبکه هیدروژل معمولی (راست) در مقایسه با یک شبکه ابر جاذب (چپ)

(۲-۱) دسته بندی هیدروژل ها بر اساس ساختار مونومر اصلی آن ها

هیدروژل ها را می توان بر اساس مونومر اصلی آن ها، دسته بندی نمود که چهار دسته معروف آن ها در ادامه آورده شده است.

(۱-۲-۱) هیدروژل های بر پایه آکريل آميد (متاکريل آميد)

هیدروژل های بر پایه آکريل آميد در ساخت ابرجاذب های پلیمری مورد استفاده در کشاورزی و پزشکی دارای اهمیت بسیار هستند. مونومر اصلی این خانواده آکريل آميد است.

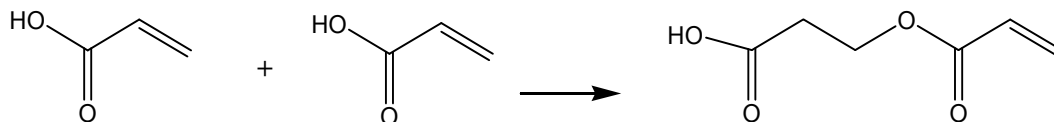


این هیدروژل ها از نظر میزان جذب آب محدودیت ندارند، اما پایداری هیدرولیتیک خود را از دست می دهند. این عیب با جایگزین کردن گروه های R' و R'' با گروه های آلکیل یا هیدروکسی آلکیل برطرف می شود. مونومر های آکريل آميد قادر به پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد با و یا بدون عامل اتصال دهنده عرضی می باشند. اگر پلیمریزاسیون همراه با اتصال عرضی انجام شود هیدروژل و ابر جاذب تشکیل می شود، در غیر این صورت پلیمر محلول در آب تولید می شود که به عنوان حمل کننده دارو می تواند مورد استفاده قرار گیرد. هیدروژل های آکريل آمیدی به طور معمول با N', N - متیلن بیس آکريل آميد شبکه ای می شوند. این هیدروژل ها نیز هم چون هیدروژل های ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات با مونومر های یونی کوپلیمریزه می شوند و خواص ویژه ای را پیدا می کنند [۲۲].

(۲-۲-۱) هیدروژل های بر پایه آکريليك اسيد

یکی از مشخصه های مهم ابر جاذب ها که تحت تأثیر عوامل ساختاری و فرایندی است مقدار جزء انحلال پذیر و مونومر باقی مانده است. فرمول بندی و شرایط فرایند باید طوری بهینه و تنظیم شود که اجزای انحلال پذیر (شامل زنجیرهای کوتاهی که به شبکه پلیمری وارد و درگیر نشده اند و نیز مونومر های واکنش نداده اند) به کمترین مقدار ممکن برسند. در این

میان آکرلیک اسید به عنوان مونومر اصلی سازنده بیشتر ابر جاذب ها رفتار ویژه ای دارد. آکرلیک اسید (مایعی بی رنگ و شفاف با نقطه ذوب $13/5^{\circ}\text{C}$ ، نقطه جوش 141°C و چگالی $1/04\text{ g/cm}^3$ [۱] و دمای مجاز نگهداری $15-25^{\circ}\text{C}$) ، به محض تولید یا تخلیص ، طی یک واکنش افزایشی موسوم به افزایش مایکل ، به آرامی در دمای محیط به نوعی دیمر تبدیل می شود (شکل ۱-۲) . دما، آب موجود در مونومر و pH ، بر سرعت دیمر شدن مؤثرند. به عنوان مثال در مونومری که ۸۰٪ خنثی شده باشد، سرعت دیمر شدن در 23°C برابر 125 ppm در روز و در 40°C برابر 770 ppm در روز است [۱] .



شکل (۱-۲) دیمر شدن آکرلیک اسید طی واکنش افزایشی مایکل و تولید بتا - آکریلوکسی پروپیونیک اسید [۱]

بر اثر گرمادهی در $150-200^{\circ}\text{C}$ این واکنش به سرعت به آکرلیک اسید برمی گردد (مایکل برگشتی). در فرایند پلیمر شدن ، دیمر نیز همراه با مونومر وارد شبکه پلیمری می شود. آن گاه در مرحله خشک کردن از راه گرمادهی ، بر اثر رخداد واکنش مایکل برگشتی ، آکرلیک اسید آزاد می شود.

(۱-۲-۳) هیدروژل های بر پایه پلی وینیل الکل

پلی وینیل الکل پلیمری است قابل حل در آب که کاربردهای ویژه دارد. برای تشکیل هیدروژل باید به روش کووالانسی شبکه ای شود. این هیدروژل به دلیل عدم اثر متقابل آب گریزی دارای پایداری کافی نیست. با وجود این به دلیل خاصیت قطبی آن، PVA را در حالت محلول می توان با استفاده از یون کروم (Cr^{+3}) پایدار نمود [۲۳].