



سال سوم، شماره ۱۱
تابستان ۱۳۹۱، صفحات ۵۹-۵۳

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی آنیلین هالوسیت و مطالعه جذب و حذف مالاشیت سبز با استفاده از آن

محمود ارسلانی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران
mahmood_arsalni@yahoo.com

ناصر ارسلانی

دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی تبریز، تبریز، ایران

چکیده

پلی مرهای رسانا نیز به علت داشتن کاربردهایی مانند تهیه سنسورها، باتری‌ها و ... مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته‌اند. پلی آنیلین در میان هالوسیت نوعی خاک رس معدنی متشکل از آلومیناسیلیکا با فرمول مولکولی $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ با نسبت لایه‌ای (۱:۱) با ساختار میکرو یا نانولوله‌ی تو خالی است که در طبیعت به فراوانی یافت می‌شود و به علت خواص منحصر به فردی نظیر ساختار نانولوله‌ای، نسبت طول به قطر زیاد، وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی کم، ارزان بودن و فراوانی زیاد در طبیعت مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. هالوسیت کاربردهای فراوانی در کنترل آزادسازی مواد استفاده به عنوان نانوتیمپت‌ها و هم‌چنین جذب سطحی دارد که ما در این کار پژوهشی به کاربرد هالوسیت در تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی مری می‌پردازیم.

پلی مرهای رسانا دارای یک سری مزایا نظیر سنتز آسان، پایداری محیطی و بهره‌الکترونیکی خوب می‌باشد و هم‌چنین پلی مریزه کردن آن نیز راحت‌تر است. در این کار پژوهشی پلی آنیلین و نانو کامپوزیت‌های هالوسیت/پلی آنیلین در صفر درجه با استفاده از روش پلی مریزاسیون شیمیایی تهیه شده. راندمان، ساختار و ویژگی‌های اسپکتروسکوپی محصولات با استفاده از تکنیک‌های FT-IR و UV-Vis و SEM و XRD مطالعه شد. محصولات حاصله برای جذب آلاینده رنگی سبز مالاشیت مورد مطالعه قرار گرفت و مکانیسم‌های جذب و سنتیک آن‌ها تعیین گردید.

کلید واژه: پلی مرهای رسانا، هالوسیت، پلی آنیلین، نانو کامپوزیت.

مقدمه

فیزیکی و شیمیایی متفاوت دارند وجود دارد. پلی مرهای رسانا می توانند بر پایه تمپلیت های سخت و نرم و با ترکیبی از آن ها پلی مریزه شوند که هر کدام از آن ها کارها و مکانیسم خاص خود را دارد هالوسیت ها جزء تمپلیت های سخت طبقه بندی می شود که پلی آنیلین می تواند با استفاده از روش های مختلف (شیمیایی و الکتروشیمیایی) بر روی آن پلی مریزه شود [۴].

نانو کامپوزیت پلی آنیلین/هالوسیت به دلیل رسانای الکتریکی بالا، پایداری محیطی خوب، تهیه آسان و کاربردهای بسیار متنوع از مهم ترین نانو کامپوزیت پلی مری محسوب می شود. نانو کامپوزیت های حاوی هالوسیت با قابلیت رسانایی الکتریکی می تواند موضوعی جدید با پتانسیل مختلف در زمینه های کاربردی از جمله حذف آلاینده های مختلف رنگی باشد.

در این کار پژوهشی ابتدا هالوسیت در محلول آبی آنیلین پخش شده و بعد از آن با افزایش اکسید کننده آمونیوم پرسولفات، اکسیداسیون شیمیایی آنیلین صورت گرفته و سپس کامپوزیت پلی آنیلین هالوسیت با استفاده از فیلتراسیون و یا سانتریفوژ جدا و شستشو داده می شود سپس حذف و جذب آلاینده های رنگی نظیر آبی متیلن و یا سبز مالاشیت با استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین /هالوسیت بررسی شده و در این راستا تاثر دما، غلظت، زمان و مقدار کامپوزیت مورد مطالعه قرار می گیرد. و این آزمون ها بر روی پلی آنیلین و هالوسیت به تنهایی جهت مقایسه قابل اجراست و در نهایت ایزوترم های جذبی فروندلیچ، لانگ میرو تمکین این واکنش بررسی خواهد شد. با توجه به این که این نانو کامپوزیت ها رسانای الکترسیسته بوده و می توانند در فرمولاسیون ساخت قطعات پلی مری و بهبود کیفیت آن ها بکار روند صنایع مختلف قطعه سازی می توانند از این نانو کامپوزیت ها استفاده نمایند. هم چنین این نانو کامپوزیت ها می توانند در صنایع مختلف به منظور حذف آلاینده های آلی از جمله رنگ ها که

هالوسیت نوعی خاک رس معدنی متشکل از آلومینا سلیکا با فرمول مولکول $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و نسبت لایه ای ۱:۱ با ساختار میکرو یا نانو لوله توخالی است. هالوسیت در طبیعت به سه فرم لوله ای، کروی و صفحه ای یافت می شود. نانو لوله هالوسیت (HNT) معمولاً دارای قطر خارجی ۳۰-۵۰ nm و قطر داخلی ۱-۳۰ nm بوده و اغلب دارای دیواره های چند لایه می باشد. هر یک از این دیواره ها از لایه های ۱:۱ آلومینا و سلیکا تشکیل شده است که لایه بیرونی سلیکا و لایه درونی آن آلومینا تشکیل می دهد. نتیجه این تفاوت در شیمی لایه داخلی و خارجی موجب تفاوت بار در سطح داخلی و خارجی این لایه های نانو لوله ای هالوسیت در pH های مختلف می شود به طوری که در pH های بزرگ تر از ۲ سطح خارجی آن دارای بار منفی و در pH های کوچک تر از ۲ سطح آن بار مثبت به خود می گیرد [۱]. هالوسیت کاربردهای فراوانی در آزاد سازی مواد به صورت کنترل شده، نانو راکتورها، نانو تمپلیت ها و جذب آلاینده ها دارد. با توجه به این که هالوسیت ساختار نانو لوله ای دارد انتظار می رود قادر به جذب مواد بخصوصی باشد. اخیراً کاربردهای هالوسیت در جذب آلاینده ها و دیگر مواد به طور وسیعی مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان مثال جذب آبی متیلن و یا سبز مالاشیت به طور وسیعی به وسیله نانو لوله های هالوسیت بررسی شده است [۲].

از سوی دیگر نانو ساختار پلی مرهای رسانا از قبیل نانولوله ها، نانو فیبرها، نانو سیم ها، نانو ذرات و نانو کره ها به دلیل دارا بودن رسانای الکتریکی بالا، تهیه آسان و پایداری محیطی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این نانو ساختارها، کاربرد متنوعی در بیوسنسورها، سنسورهای گازی، ابزارهای الکترونیکی، غشاهای جدا کننده گاز و دارند [۳]. در بین پلی مرهای رسانا پلی آنیلین به دلیل رسانای الکتریکی بالا، یار متنوع از مهم ترین پلی مرهای رسانا برای کارهای تحقیقاتی می باشد. پلی آنیلین در تنوع وسیعی از فرم ها که ویژگی های

اهداف کار پژوهشی

۱- تهیه نانو کامپوزیت‌های رسانا حاوی هالوسیت با ساختار نانو لوله.

۲- مطالعه چگونگی جذب آلاینده‌های رنگی به وسیله نانو کامپوزیت‌ها.

۳- تعیین میزان جذب آلاینده‌های رنگی به وسیله نانو کامپوزیت‌ها.

نانو کامپوزیت هالوسیت/پلی آنیلین به دلیل رسانایی الکتریکی بالا، پایداری محیطی خوب، تهیه آسان و کاربردهای بسیار متنوع، از مهم‌ترین نانو کامپوزیت‌های پلی-مری محسوب می‌شود. به همین دلیل نانو کامپوزیت‌های هالوسیت/پلی آنیلین در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است.

در این کار پژوهشی نانو کامپوزیت‌های هالوسیت/پلی آنیلین با روش‌های مناسب نظیر پلی‌مریزاسیون شیمیایی تهیه شده که در این کامپوزیت‌ها دو ویژگی رسانایی و ساختار نانوی هالوسیت در محصول نهایی خود را نشان می‌دهد. این ویژگی‌های نانو کامپوزیت‌های تهیه شده موجب شده، تا بتوان از آن‌ها در موارد مختلفی نظیر غشاهای جداکننده گاز، ابزارهای الکترونیکی، سنسورهای شیمیایی، بیوسنسورها و باتری‌ها، جذب آلاینده‌ها (از نوع آلی و معدنی)، جذب گازهای سمی و یا جذب و ذخیره هیدروژن استفاده کرد.

بخش تجربی

تهیه نانو کامپوزیت‌های هالوسیت/پلی آنیلین

ابتدا مقدار ۵ میلی‌لیتر (0/05 mol) از آنیلین تقطیر شده را با ۳۵۰ میلی‌لیتر از اسید هیدروکلریک ۱ مولار مخلوط کرده و به کمک هم‌زن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم می‌زنیم تا یون آنیلینیوم طبق واکنش زیر تشکیل شود.

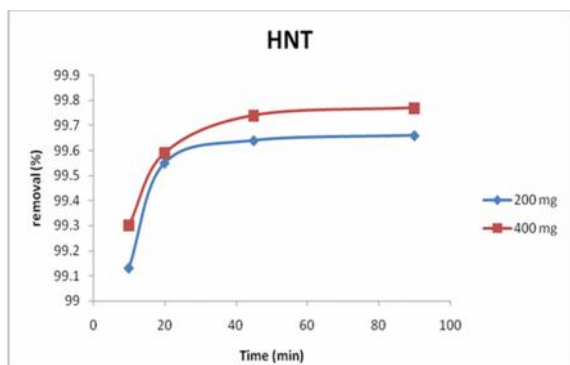
بخصوص در صنایع نساجی استفاده می‌شود بکار رود. با تغییرات جزئی می‌توان از این نانو کامپوزیت‌ها در ساخت سنسورهای مختلف که در صنایع الکترونیک کارائی دارد استفاده نمود [۶].

نانولوله‌های هالوسیت در محلول آبی مونومر پخش شده و سپس پلی‌مریزاسیون اکسیداتیو با افزایش اکسید کننده مناسب نظیر آمونیوم پرسولفات و یا کلرید آهن III انجام می‌پذیرد. نهایتاً رسوب حاصله بوسیله فیلتراسیون و یا سانتریفوژ جدا شده و با آب و متانول یا استون شستشو داده خواهد شد. روش‌های دیگری نیز برای حصول نانو کامپوزیت‌های رسانا امکان پذیر است به عنوان مثال می‌توان ابتدا نانولوله‌های هالوسیت با اکسید کننده مخلوط شده و سپس با مونومرهای نظیر آنیلین، پیرول و یا تیوفن تماس داد. در این فرایند آنیلین، پیرول و یا تیوفن بر سطح هالوسیت‌ها ترسیب شده و نهایتاً "نانو کامپوزیت‌های پلی‌مر رسانا هالوسیت تهیه می‌گردد. این نانو کامپوزیت‌ها می‌توانند در شرایط مختلف نظیر دما و نسبت‌های مختلف مونومر به هالوسیت تهیه شوند. این نمونه‌ها سپس در محلول‌های آبی نظیر سبز مالاشیت، متیلن بلو و غیره وارد شده و مکانیسم و میزان جذب و حذف این رنگ‌ها مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۵]. هم‌چنین مورفولوژی نانوساختارها با استفاده از تکنیک SEM مورد بررسی قرار می‌گیرد و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها با استفاده از FT-IR و UV-VIS و XRD مطالعه می‌شود. برای حصول درک صحیح از چگونگی جذب رنگ لازم است انواع ایزوترم‌های نظیر ایزوترم فروندلیچ و ایزوترم لانگ‌میر و ایزوترم تمکین مورد مطالعه قرار گیرد. این مطالعات می‌تواند چگونگی جذب رنگ توسط نانو کامپوزیت‌ها ارائه دهد. مطالعه تغییرات غلظت نسبت به زمان مورد مطالعه قرار گیرد این تغییرات می‌تواند در معادلات مربوط به ایزوترم‌ها جاسازی و نتایج مورد نظر از معادلات استخراج گردد [۷].

دستگاه تناسلی می شود. در انسان ها اگر بلعیده شود، ممکن است ایجاد تحریکات شکمی کند هم چنین تماس مالا شیت سبز با پوست موجب تحریک و قرمزی پوست می شود. تماس آن با چشم منجر به جراحت دائمی چشم انسان و حیوانات می شود. میزان سمیت این ماده رنگ زرا برای موش صحرایی ۸۰ mg/Kg می باشد.

بررسی درصد حذف مالا شیت سبز توسط (نانولولهی هالوسیت، نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی آنیلین):

رنگ مالا شیت سبز را در غلظت های مختلف ۵ ppm، ۱۰ ppm، ۱۵ ppm و در محیطی با pH=9 تهیه کرده، از هر کدام ۲۰ ml برداشته و مقادیر ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم، از جاذب ها را به آن ها اضافه می کنیم، ابتدا بعد از ۱۰ دقیقه هم زدن و در مراحل بعدی، بعد از ۲۰، ۴۵، و ۹۰ دقیقه محلول ها را ساترینفورژ نموده و با استفاده از دستگاه UV جذب آن ها را می خوانیم و نمودارهای جذب در غلظت های مختلف را بر حسب زمان رسم می کنیم.



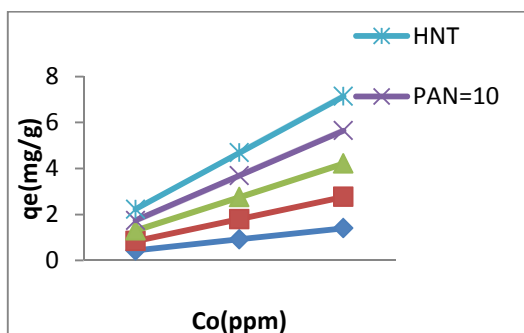
نمودار حذف بر حسب زمان برای هالوسیت



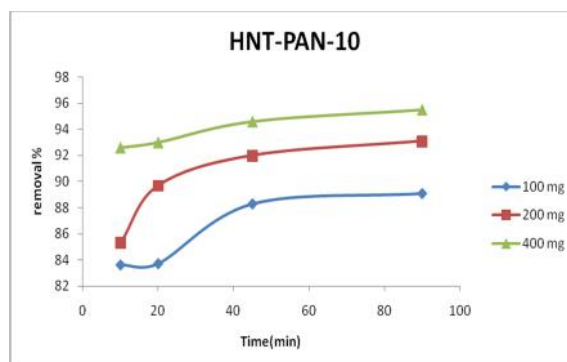
در مرحله ی بعدی، هالوسیت را با الک ۱۰۰ میکرون یک-نواخت کرده و به مقدار ۵۰۰ mg وزن می کنیم و به محلول تهیه شده اضافه می کنیم با هم زن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم می زنیم و سپس به مدت ۳۰ دقیقه محلول را در حمام التراسونیک و حمام یخ قرار می دهیم تا دمای آن تقریباً به ۵-۰ درجه برسد. در مرحله بعد مقدار ۱۲/۵ گرم آمونیوم پرسولفات (۰.۰۵ mol) را در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل می کنیم و در حمام یخ قرار می دهیم تا دمای آن نیز به محدوده ۵-۰ درجه سانتی گراد برسد، محلول آمونیوم پرسولفات را کم کم و در مدت ۳۰ دقیقه به محلول اصلی اضافه می کنیم تا واکنش به طور کامل انجام گیرد و سپس محلول را با قیف بوخنر صاف می کنیم و به وسیله آب شستشو می دهیم، شستشو را تا جایی انجام می دهیم که pH محلول زیر صافی تقریباً به pH آب مقطر برسد. نهایتاً محصول را در آون خشک کرده وزن می کنیم. وزن خالص محصول بدست آمده 15/819 gr بوده و رنگ ظاهری محصول سیاه می باشد.

ماده رنگ زای مالا شیت سبز

مالا شیت سبز (GM) ماده رنگ زرا از گروه تری فنیل متان است که به طور وسیعی برای اهداف رنگ رزی در صنایعی مانند ابریشم، چرم و کاغذ استفاده می گردد. این ماده رنگ زرا هم چنین به عنوان از بین برنده ی انگل، عفونت های قارچی و باکتریایی در ماهی ها و تخم ماهی ها کاربرد دارد. مالا شیت سبز دارای خواصی است که حذف آن را از محلول های آبی با مشکل مواجه می سازد، اگر محلول حاوی مالا شیت سبز به جریان آبی تخلیه شود روی زندگی آبزیان تاثیر می گذارد و موجب اثرات زیان آوری در کبد، کلیه، روده، آبشش و

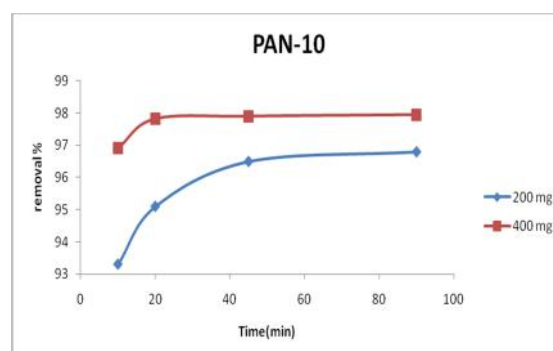


نمودار جذب رنگ ملاشیت سبز بر حسب qe

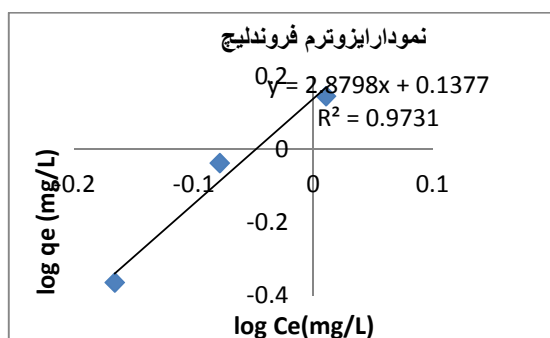
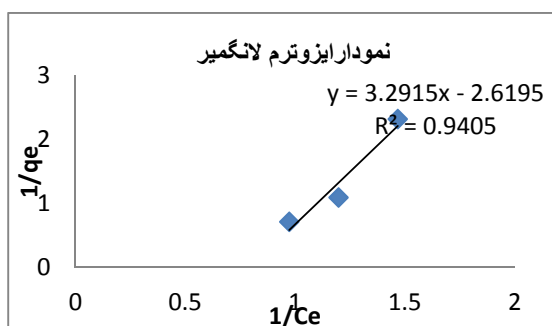


نمودار حذف بر حسب زمان برای نانو کامپوزیت

بررسی ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ و تمکین در جذب ملاشیت سبز توسط هالوسیت/ پلی آنیلین در نقطه تعادل



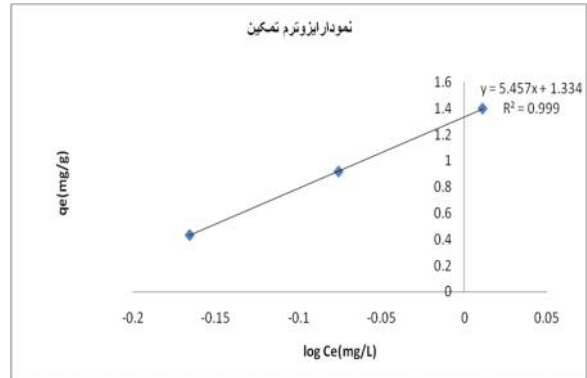
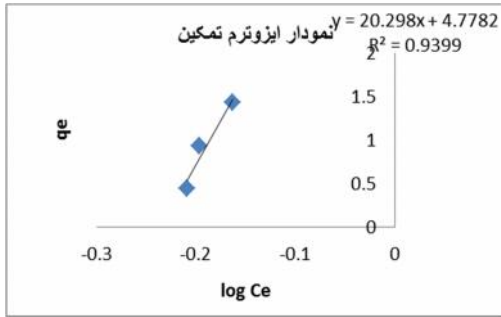
نمودار حذف بر حسب زمان برای پلی آنیلین



همان‌طور که در نمودارهای فوق نیز مشاهده می‌شود نانولوله هالوسیت و پلی آنیلین تا مقدار قابل قبولی (بالای ۹۸٪) قادر به حذف رنگ می‌باشند. اما نکته قابل توجه این است که با اضافه شدن پلی آنیلین به نانولوله هالوسیت و ایجاد نانو کامپوزیت میزان جذب رنگ به مقدار کمی کاهش می‌یابد اما با توجه به اینکه هالوسیت رسانای جریان الکتریسیته نیست و در بسیاری از حلال‌ها دیسپرس نمی‌شود شاید نانو کامپوزیت‌های پلی مری آن نظیر پلی آنیلین بتواند جایگزین مناسبی برای آن باشد.

بررسی اثر غلظت اولیه در جذب ملاشیت سبز

نمودار جذب رنگ ملاشیت سبز را در غلظت‌های ۵ ppm، ۱۰ ppm، ۱۵ ppm بر حسب qe (میلی گرم‌های جذب شده به ازای واحد جرم) برای ۲۰۰ میلی گرم از جاذب‌ها را رسم می‌کنیم.



مدل سنتیکی جذب مالاشیت سبز توسط جاذب‌ها

برای برقراری ارتباط بین زمان تماس جاذب‌ها و مالاشیت سبز و میزان جذب، به عبارتی مکانیسم سنتیکی فرایند جذب نتایج حاصل در معادله سنتیکی شبه درجه دوم و انتشار بین ذره‌ای بررسی شده است. در نمودارهای زیر رفتارهای سنتیکی شبه درجه دوم جاذب‌ها برای غلظت‌های 5 ppm, 10ppm, 15ppm نشان داده می‌شود.

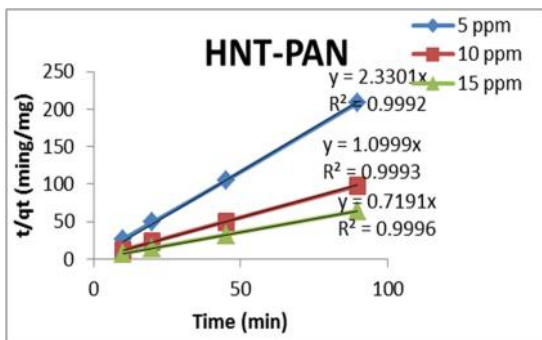
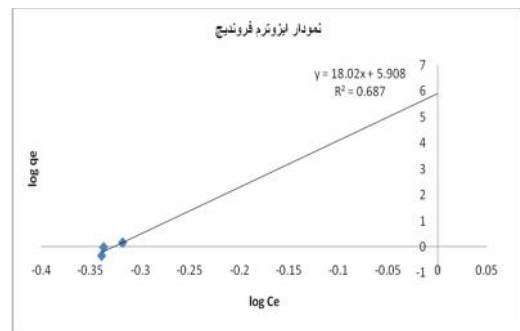
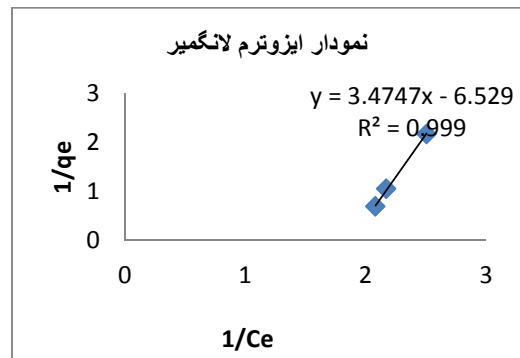
۱- معادله سنتیکی شبه درجه دوم:

$$t/q_e = 1/K_2 \cdot q_e^2 + t/q_e$$

۲ - معادله سنتیکی انتشار بین ذره‌ای:

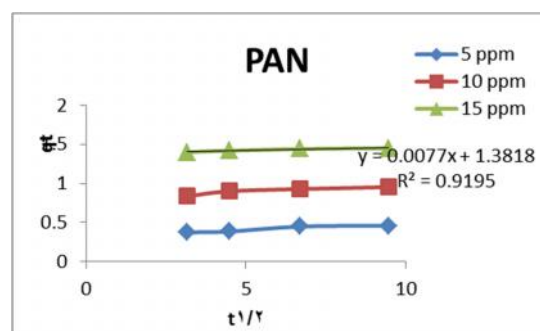
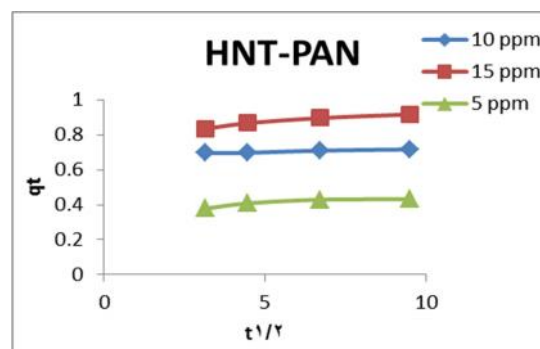
$$q_t = K_i \cdot t^{1/2} + C$$

بررسی ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ و تمکین در جذب مالاشیت سبز توسط پلی آنیلین در نقطه تعادل



منابع

- [1] Duarte, H.A., Lourenco, 2009., M.P., Heine, T., Guimaraes, L., Clay Mineral Nanotubes: Stability, Structure and Properties., Stoichiometry and Materials Science., 9: 1051-1057
- [2] Du, M., Guob, B., Jia, G., 2010., Newly emerging applications of Halloysite nanotubes: a review., Society of Chemical Industry., 59: 574-582
- [3] Liu, R., Zhang, Z., Mei, D., Zhang, H., Liu, J., 2011., Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes., Desalination., 268: 111-116
- [4] Kiani, G., Dostali, M., Rostami, A., Khataee, A.R., 2011., Adsorption studies on the removal of Malachite Green from aqueous solutions onto halloysite nanotubes., Applied Clay Science., 54: 34-39
- [5] Luca, V., Thomson, S., 2000., Intercalation and polymerisation of aniline within a tubular., J. Mater. Chem., 10: 2121-2126
- [6] Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, Y., Yang, Y., Liu, J., 2010., Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes., water research., 44 : 1489-1497
- [7] Huang, L.D., Huang, J., 2009., Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications., Acc. Chem. Res., 42:135-145



نتیجه گیری

همانطور که مشاهده می شود مقدار R^2 ها (ضرایب همبستگی) به عدد ۱ نزدیک بوده بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرایند جذب مالاشیت سبز توسط جاذبها از معادله شبه درجه دوم و پدیده انتشار بین ذره ای تبعیت می کند. در این مرحله جذب سطحی مالاشیت سبز را توسط جاذبها با ایزوترمهای لانگمیر و فروندلیچ و تمکین مطابقت دادیم که پس از رسم نمودارهای هر یک از ایزوترمها، R^2 (ضریب همبستگی) هر یک از آنها برای مقایسه آورده شده. با توجه به R^2 های بدست آمده برای سه ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین نتیجه می گیریم که نانوکامپوزیت های پلی مری تا حدود زیادی از ایزوترم لانگمیر تبعیت می کنند در نتیجه می توان گفت نانوکامپوزیت های پلی مری دارای سطوح یک نواخت بوده و در نتیجه جذب به صورت تک لایه و انرژی در طول جذب تغییر نمی کند.