

ساخت پلی پیرول و پلی آنیلین و کامپوزیت‌های آنها جهت جداسازی کادمیم از آب

سیده اشرف مظفری*، حسین عیسی زاده

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، دانشکده عمران، محیط زیست

پیام نگار: Omran.BM@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، تاثیر پلی پیرول و پلی آنیلین و کامپوزیت‌های آنها برای جداسازی کادمیم در محیط آبی بررسی شده است. تاثیر نوع و غلظت پایدارکننده، pH محلول و نوع جاذب در حذف کادمیم مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج، حاکی از آن است که درصد حذف کادمیم در محیط قلیایی ($pH = 10$) با پلی آنیلین، ۹۹/۹۷٪ است، در صورتی که در محیط خنثی ($pH = 7$) درصد حذف کادمیم در زمانی که از پلی آنیلین به عنوان جاذب استفاده شد، ۲۷٪ بوده است. درصدهای حذف کادمیم در محیط قلیایی، وقتی کامپوزیت دودسیل بنزن سولفونات سدیم با پلی آنیلین و کامپوزیت دودسیل بنزن سولفونات سدیم با پلی پیرول مورد استفاده قرار گرفتند به ترتیب ۹۹/۹۴٪ و ۹۹/۸۵٪ می‌باشند. تبادلهای کاتیونی مانند آمبرجت و پیرولیت تقریباً به طور کامل کادمیم را در نمونه مورد آزمایش حذف کردند.

کلمات کلیدی: پلی پیرول، پلی آنیلین، کامپوزیت، جداسازی کادمیم، محیط آبی

۱- مقدمه

فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های مهمی هستند که غلظت آنها در محیط زیست با گسترش شهرها و توسعه صنایع رابطه مستقیم داشته، و آثار زیان بار آنها بر محیط زیست و سلامت انسانها واضح و روشن است [۱]. فلزات سنگین مثل روی، کادمیم، کروم، کاربردهای زیادی در کارهای پایه مهندسی مثل تولید کاغذ، دباغی، کودهای شیمیایی و غیره دارند. یونهای فلزات سمی، خطرات بالقوه‌ای بر سلامت انسان دارند و سبب ناراحتی‌های جسمی و در بعضی مواقع، باعث بروز بیماریهای خطرناک و تهدیدکننده بر سلامتی انسان می‌شوند [۲]. آتش سوزی جنگلها و آتشفشانها، شیرابه‌های زباله‌های

صنعتی، تولید کودهای فسفاته مصنوعی از منابع مهم منتشر کننده کادمیم می‌باشند [۳]. مهمترین منبع آن در طبیعت، سنگ معدن روی، مانند سولفید روی و کانیهای ثانوی مثل کربنات روی است. غذاهایی مانند جگر، قارچ، صدف رودخانه‌ای که کادمیم بالایی دارند، وارد بدن انسان شده و بعد از جذب به پروتئینهای کم وزن متصل می‌شوند و در کبد و کلیه، دستگاه تناسلی، سیستم عصبی، تنفسی، گوارشی و ماهیچه‌های قلبی جمع می‌شوند و به واسطه ایجاد اختلال در جایگزینی کلسیم در استخوان و استخوان سازی، باعث کمردرد شدید و شکننده شدن استخوانها می‌شوند. از عوارض نامطلوب حضور آن در بدن می‌توان به اسهال، شکم درد و استفراغ

جذب اتمی به نام (Perkin-Elmer) مدل ۲۳۸۰ ساخت آمریکا مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

۴- تهیه پلی‌پیرول به روش شیمیایی

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر آب بدون یون را با ۵/۴ گرم کلرید آهن ($FeCl_3$) که به عنوان اکسنده استفاده شده، مخلوط کرده و با استفاده از همزن مغناطیسی هم می‌زنند و پس از حدود ۱۵ دقیقه به وسیله صافی، صاف می‌کنند تا ناخالصی‌های آن گرفته شود و محلول یکنواختی حاصل گردد. سپس ۱ میلی‌لیتر مونومر پیرول تازه تقطیر شده را به آن تزریق می‌کنند و محلول حاصل را به مدت ۵ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهند تا پلیمر، تشکیل گردد. با تزریق مونومر پیرول، محلول تغییر رنگ می‌دهد، ابتدا نارنجی می‌شود و سپس به رنگ سیاه در می‌آید که این تغییر رنگ نشانگر تبدیل مونومر به پلیمر است. بعد از ۵ ساعت همزدن توسط همزن مغناطیسی، محلول را صاف می‌کنند و برای حذف اولیگومرها و ناخالصی‌های موجود، پلیمر حاصل را چند مرتبه با آب بدون یون می‌شویند و پلیمر به دست آمده را جهت تهیه پودر در دمای محیط خشک می‌کنند.

۵- تهیه کامپوزیت‌های پلی‌پیرول

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر آب بدون یون را با ۵/۴ گرم کلرید آهن ($FeCl_3$) که به عنوان اکسنده به کار می‌رود مخلوط می‌کنند و با استفاده از همزن مغناطیسی، هم می‌زنند و پس از حدود ۱۵ دقیقه به وسیله صافی صاف می‌کنند تا ناخالصی آن گرفته شود و محلول یکنواختی حاصل گردد. سپس در دو آزمایش جداگانه ۰/۲ و ۰/۵ گرم از پایدارکننده‌ها شامل دودسیل بنزن سولفونات سدیم یا پلی‌اتیلن گلیکول را به آن اضافه می‌کنند. محلول حاصل را به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهند تا محلول یکنواختی حاصل گردد. سپس ۱ میلی‌لیتر مونومر پیرول تازه تقطیر شده به آن تزریق می‌کنند و محلول حاصل را به مدت ۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهند تا کامپوزیت تشکیل گردد. مواد حاصل را صاف می‌کنند و چند بار با آب بدون یون می‌شویند تا ناخالصی‌های آن جدا شوند و سپس در محیط قرار می‌دهند تا خشک شود.

شدید، شکستگی استخوان، عقیم شدن، آسیب به سیستم عصبی مرکزی، آسیب به سیستم ایمنی، ناهنجاری‌های روانی و آسیب احتمالی به DNA و سرطان ریه اشاره کرد [۴].

روشهای مختلفی از جمله، ترسیب، تبادل یون، اسمز معکوس و جذب سطحی برای حذف فلزات سنگین از آب به کار می‌رود. در میان روشهای ذکر شده، روش جذب سطحی بیشتر مطالعه شده است [۵]. در سالهای گذشته پژوهشهای زیادی جهت یافتن جاذبه‌های جدید انجام شده است [۶-۸].

از جمله این جاذبه‌های جدید، پلیمرهای رسانا هستند. از پلیمرهای رسانا برای جداسازی گازها [۹]، به عنوان پوشش روی فولاد و سایر فلزات، به منظور محافظت در برابر خوردگی [۱۰] و پوشش روی اجسامی از قبیل سیلیس و به عنوان پوشش ضد الکتروسیته ساکن استفاده می‌شود [۱۱]. پلیمرهای رسانا و کامپوزیت‌های آنها به عنوان حسگر [۱۲] و در جداسازی فلزات سنگین [۸-۶]، گازها و مایعات از قبیل الکلها و اسیدهای آلی به کار گرفته می‌شوند [۱۳]. در این مقاله اثر پلی‌پیرول و پلی‌انیلین و کامپوزیت‌های آنها در حذف کادمیم از آب، بررسی و نتایج حاصل با جاذبه‌های دیگر مقایسه شده است.

۲- مواد مورد استفاده

همه مواد مورد آزمایش که دارای درجه خلوص زیاد بوده‌اند بدون خلص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند بجز مونومرهای پیرول و آنیلین که قبل از استفاده تقطیر و در یخچال نگهداری شدند. برای تهیه محلولها از آب مقطر یون زوده استفاده شده است. پتاسیم یدات، آهن (III) کلرید آبدار، سولفوریک اسید، دودسیل بنزن سولفونات سدیم و مونومرهای پیرول و آنیلین از شرکت مرک تهیه شده‌اند. رزینهای کاتیونی پیرولیت ۳۰۲ و آمبرجت، به ترتیب، ساخت شرکت‌های Purolite انگلیس و Amberjet فرانسه می‌باشند.

۳- دستگاه‌های مورد استفاده

برای انجام آزمایشها دستگاه pH متر مدل ۲۰۰۲ ساخت شرکت هانای ایتالیا، همزن مغناطیسی صنایع آموزشی E.E.I ساخت ایران، صافی، ترازوی دیجیتالی مدل (FR-۲۰۰) ساخت ژاپن و دستگاه

۶- تهیه پلی آنیلین به روش شیمیایی

در ۳۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک مولار حل شده است به محلول پایدارکننده که در حال همزدن است، اضافه می‌کنیم. بعد از گذشت چند دقیقه که محلول یکنواخت شد، ۱ میلی‌لیتر مونومر آنیلین تازه تقطیر شده را به آن می‌افزاییم، محلول تغییر رنگ داده و سبز می‌شود که با گذشت زمان تیره‌تر می‌گردد. بعد از ۵ ساعت کامپوزیت حاصله را توسط کاغذ صافی جدا می‌کنیم و چند مرتبه با آب بدون یون شستشو می‌دهیم و سپس در دمای محیط، خشک کرده مورد استفاده قرار می‌دهیم.

برای تهیه پلی آنیلین ابتدا یک گرم یدات پتاسیم را به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اسید سولفوریک مولار اضافه می‌کنند و به وسیله همزن مغناطیسی بهم می‌زنند. پس از نیم ساعت، ۱ میلی‌لیتر مونومر آنیلین دو مرتبه تقطیر شده را به آن اضافه می‌کنند. پس از افزودن مونومر آنیلین واکنش پلیمریزاسیون شروع می‌شود و رنگ محلول پس از تزریق تغییر می‌یابد و سبز رنگ می‌شود. واکنش در دمای محیط به مدت ۵ ساعت ادامه می‌یابد. سپس مواد حاصل را از کاغذ صافی عبور می‌دهند تا پلیمر حاصل از محلول جدا گردد. آنگاه پلیمر را چند مرتبه با آب بدون یون شستشو می‌دهند و در دمای محیط، خشک می‌کنند.

۸- روش جداسازی کادمیم در محیط آبی

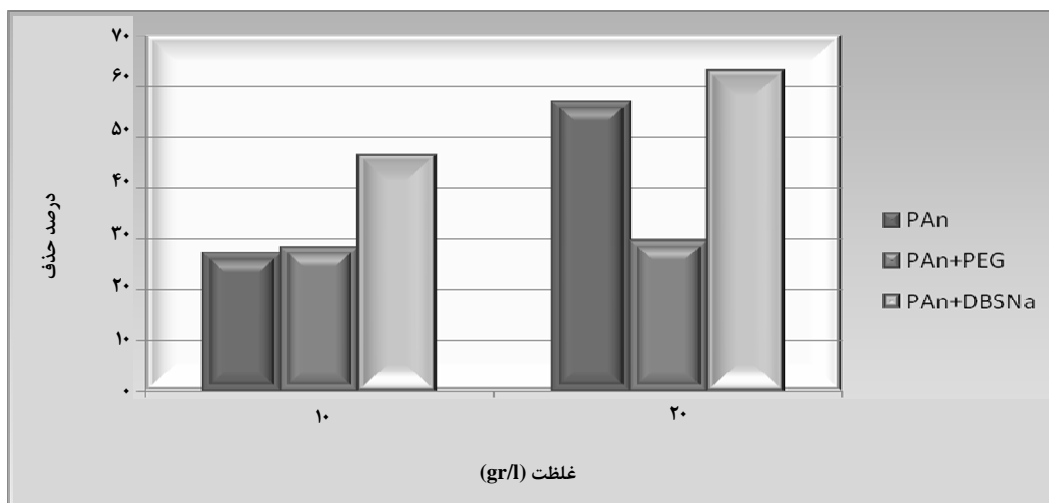
در این مرحله مقدار ۰/۵ گرم از جاذبه‌های مختلف را وزن کرده و سپس به ۲۵ و یا ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی کادمیم اضافه می‌کنیم و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهیم. آنگاه محلول را صاف کرده و از پساب به دست آمده نمونه گیری می‌کنیم. غلظت یون کادمیم در پساب عبور داده شده از صافی را با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری می‌کنیم. نتایج درصد حذف کادمیم در محیط آبی با استفاده از پلیمرهای هادی و کامپوزیت‌های آن در جدول (۱) و شکل (۱) نشان داده شده است، همچنین این روند در pH های متفاوت نیز بررسی گردیده و نتایج در جدول (۲) و شکل (۲) نشان داده شده است.

۷- تهیه کامپوزیت‌های پلی آنیلین

برای تهیه کامپوزیت‌های پلی آنیلین، از پتاسیم یدات به عنوان اکسیدکننده استفاده شده است. مواد افزودنی بر روی خواص محلول و همچنین بر روی شکل و خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمر حاصل تاثیر می‌گذارند. ابتدا به میزان ۰/۲ و ۰/۵ گرم پایدارکننده (دودسیل بنزن سولفونات سدیم یا پلی اتیلن گلیکول) را وزن کرده و جداگانه داخل دو ارلن می‌ریزیم و سپس ۷۰ میلی‌لیتر اسید مولار را به هر یک از آنها اضافه می‌کنیم و با استفاده از همزن مغناطیسی محلول‌ها را هم می‌زنیم تا یکنواخت شوند. سپس یک گرم یدات پتاسیم را که

جدول ۱- بررسی تاثیر تغییر غلظت پلی آنیلین و کامپوزیت‌های آن در جداسازی کادمیم (pH~۷)

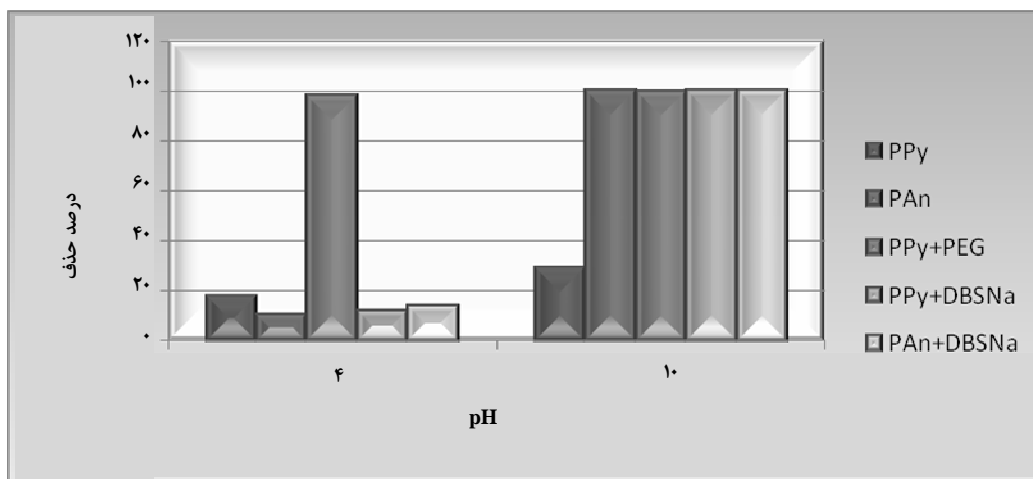
نوع جاذب	نوع پایدارکننده	غلظت پایدارکننده (گرم در لیتر)	غلظت جاذب (گرم در لیتر)	درصد حذف
پلی آنیلین	--	--	۱۰	۲۷
			۲۰	۵۶/۷۷
کامپوزیت پلی آنیلین با پلی اتیلن گلیکول	پلی اتیلن گلیکول	۵	۱۰	۲۸
		۵	۲۰	۲۹/۳۲
		۲	۱۰	۲۵
		۲	۲۰	۲۷/۵۶
کامپوزیت پلی آنیلین با دودسیل بنزن سولفونات سدیم	دودسیل بنزن سولفونات سدیم	۵	۱۰	۴۶/۴۶
		۵	۲۰	۶۳/۰۲
		۲	۱۰	۴۰/۷۹
		۲	۲۰	۵۱/۲۴



شکل ۱- بررسی تاثیر غلظت پلیمرها و کامپوزیتهای آنها جهت جداسازی کادمیم

جدول ۲- بررسی تاثیر تغییر pH محلول در جداسازی کادمیم

درصد حذف	pH	غلظت پایدارکننده (گرم در لیتر)	نوع پایدارکننده	نوع جاذب
۱۸/۰۲	۴	---	---	پلی پیرول
۲۹/۰۷	۱۰	---	---	پلی پیرول
۱۰/۷۱	۴	---	---	پلی آنیلین
۹۹/۹۷	۱۰	---	---	پلی آنیلین
۹۸/۱۲	۴	۵	پلی اتیلن گلیکول	کامپوزیت پلی پیرول با
۹۹/۳۴	۱۰	۵		پلی اتیلن گلیکول
۹۷/۶۵	۴	۲		پلی اتیلن گلیکول
۹۹/۱۶	۱۰	۲		
۱۲/۳۳	۴	۵	دودسیل بنزن سولفونات سدیم	کامپوزیت پلی پیرول با
۹۹/۸۵	۱۰	۵		دودسیل بنزن سولفونات
۹/۱۴	۴	۲		سدیم
۹۹/۷۶	۱۰	۲		
۱۴/۲۸	۴	۵	دودسیل بنزن سولفونات سدیم	کامپوزیت پلی آنیلین با
۹۹/۹۴	۱۰	۵		دودسیل بنزن سولفونات
۹/۶۷	۴	۲		سدیم
۹۹/۸۶	۱۰	۲		



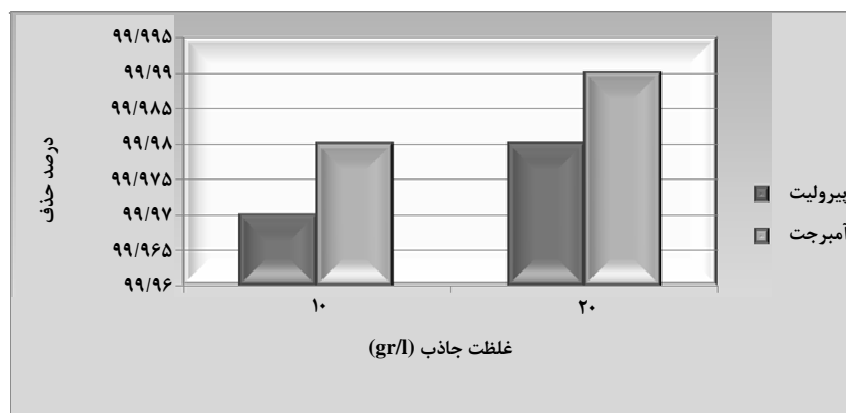
شکل ۲- بررسی تاثیر تغییر pH بر درصد حذف کادمیم در محیط آبی

بررسی قرار گرفته و در دو زمان متفاوت ۱ و ۲ ساعت اختلاط انجام گرفته است و نتایج در جدول (۳) و شکل (۴) نشان داده شده است.

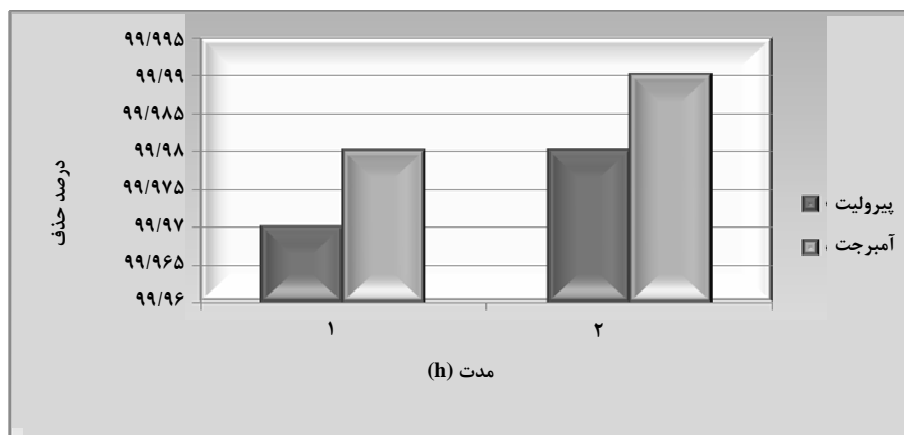
همچنین از تبادلگرهای کاتیونی پیروولیت و آمبرجت جهت جداسازی کادمیم از محلول آبی استفاده شد که نتایج در جدول و شکل (۳) نشان داده شده است. تاثیر زمان جهت جداسازی نیز مورد

جدول ۳- بررسی تاثیر جاذبهای پیروولیت و آمبرجت در حذف کادمیم در محیط آبی

درصد حذف	مدت تماس (ساعت)	غلظت جاذب (گرم در لیتر)	نوع جاذب
۹۹/۹۵	۱	۱۰	پیروولیت
۹۹/۹۷	۲	۱۰	
۹۹/۹۷	۱	۲۰	
۹۹/۹۸	۲	۲۰	
۹۹/۹۵	۱	۱۰	آمبرجت
۹۹/۹۸	۲	۱۰	
۹۹/۹۸	۱	۲۰	
۹۹/۹۹	۲	۲۰	



شکل ۳- بررسی تاثیر تغییر غلظت جاذب بر درصد حذف کادمیم در محیط آبی



شکل ۴- بررسی تاثیر زمان بر درصد حذف کادمیم

- [4] Mathis B.J. and Cummings T.F., "Selected Metals in Sediments, Water and Biota in the Illinois River", J.WPCF, 45 (7), 1573-1583, (1973).
- [5] Selvaraj K., Chandramohan V. and Pattebhi S., "Removal of Hexavalent Chromium Using Distillery Sludge", Bioresource. Technology, 89, 207-211, (2003).
- [6] Eisazadeh H., "Removal of Chromium From Waste Water Using Polyaniline", Journal of Applied Polymer Science. 104, 1964-1967, (2007).
- [7] Eisazadeh H., "Removal of Arsenic in Water Using Polypyrrole and its Composites", World Applied Sciences Journal. 3 (1), 10-13, (2008).
- [8] Eisazadeh H., "Removal of Mercury From Water Using Polypyrrole and its Composites", Chinese Journal of Polymer Science, 25 (4), 393-397, (2007).
- [9] Kuwabata S. and Martin C.R., "Investigation of the Gas Transport Properties of Polyaniline", J.Membrane Sci, 91, 1-12, (1994).
- [10] Wessling B., "Passivation of Metals by Coating with Polyaniline", Adv. Mater, 6, 226-228, (1994).
- [11] Ohtani A., Abe M., Ezoe M., Doi T., Miyata T. and Mijake A., "Synthesis and Properties of High Molecular Weight Soluble Polyaniline and its Application to the 4MB- Capacity Barium Ferrite Floppy Disks Antistatic Coating", Synth. Met, 57, 3696-3701, (1993).
- [12] Matsuguchi M., Io G., Sugiyama G. and Sakai Y., "Effect of NH₃ Gas on the Electrical Conductivity of Polyaniline Blend Films", Synth. Met, 128, 15-19, (2002).
- [13] Kaner R.B., "Gas, Liquid and Enantiometric Separations Using Polyaniline", Synth. Met, 125, 65-71, (2001).

۹- نتیجه گیری

تاثیر پلی آنیلین و پلی پیروول و کامپوزیتهای آنها برای جداسازی کادمیم در محیط آبی بررسی گردیده و نتایج در جداول نشان داده شده اند. همانطور که ملاحظه می شود، پلی آنیلین با ۹۹/۹۷ درصد در pH=۱۰ کارایی بهتری، در مقایسه با پیروول (۲۹/۰۷)، در جداسازی کادمیم داشته است. همچنین زمانی که از کامپوزیت پلی پیروول با پلی اتیلن گلیکول جهت جداسازی کادمیم در محیط آبی استفاده شده، درصد حذف به طور قابل ملاحظه ای افزایش یافته است. تاثیر جاذبه های پیروولیت و آمبرجت جهت جداسازی کادمیم در محلول آبی در جدول (۳) خلاصه شده است. مطابق جدول، حداکثر حذف مربوط به آمبرجت ۹۹/۹۹ درصد و مربوط به پیروولیت ۹۹/۹۸ درصد است. همانطور که در شکل های (۳) و (۴) ملاحظه می شود با افزایش غلظت جاذب و مدت تماس، درصد حذف افزایش یافته است. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که نوع و غلظت پایدارکننده و همچنین نوع جاذب و pH محلول، در جداسازی کادمیم در محیط آبی تاثیر اساسی دارند.

مراجع

- [1] Harrison R.M., "Understanding our Environment", Royal Society Chemistry, UK, 52, 124 (1999).
- [2] Malik, A., "Metal Bioremediation through Growing Cells", Environment International 30, 261-278, (2004).
- [3] Duffus, J.H., "Environmental Toxicology" (Resources and Environmental Sciences Series) Edward Arnold Ltd, 164, (1983).