



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## مطالعه کارایی و ایزوترم جذب نیکوتین در محلول آبی توسط نانوکامپوزیت هالوسیت-پلی تیوفن

مهدی نوری نژاد، ناصر ارسلانی\*، حسن نمازی

گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: نیکوتین بعنوان سمی‌ترین آکالوئید در تنباکو، یکی از ترکیباتی است که باعث مرگ و میر انسان‌ها در طی چند دهه گذشته شده است. هدف از این مطالعه حذف نیکوتین بعنوان یک آلاینده زیست محیطی از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت هالوسیت-پلی تیوفن (HNT@PTh) است.

۹۵/۱۲/۲۵

تاریخ دریافت:

۹۶/۰۳/۲۰

تاریخ ویرایش:

۹۶/۰۳/۲۴

تاریخ پذیرش:

۹۶/۰۳/۳۱

تاریخ انتشار:

روش بررسی: نانوکامپوزیت HNT@PTh ابتدا با تهیه مخلوط یکنواختی از HNT و کلرید آهن (III) به کمک آسیاب توپی و سپس انجام پلیمریزاسیون تیوفن روی سطح آن در دمای  $5-0^{\circ}\text{C}$  تهیه گردید. در این مطالعه، پارامترهای pH، زمان‌های تماس و غلظت اولیه نیکوتین در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت و خصوصیات فیزیکی جاذب توسط آنالیز FTIR و SEM تعیین گردید. سپس، نتایج جذب با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ توصیف شدند.

واژگان کلیدی: هالوسیت، پلی تیوفن، نیکوتین، جذب سطحی، ایزوترم جذب

یافته‌ها: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که فاکتورهای pH محلول، زمان‌های تماس و غلظت اولیه نیکوتین تاثیر مستقیم بر فرایند جذب دارند بطوریکه بیشترین میزان جذب در pH برابر با ۷ برای ۵۰ mg از جاذب طی بازه زمانی ۹۰ min با غلظت ۲۵ mg/L از نیکوتین بدست آمد. نتایج مطالعات ایزوترمی نیز نشان داد که جذب نیکوتین با مدل لانگمویر همخوانی بیشتر دارد.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

arsalani@tabrizu.ac.ir

نتیجه‌گیری: نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که اصلاح هالوسیت بعنوان یک ترکیب معدنی با پلی تیوفن و سنتز نانوکامپوزیت HNT@PTh می‌تواند بعنوان جاذب موثر برای جذب آلاینده نیکوتین بکار رود.

## مقدمه

بطور گسترده این نظریه تایید شده است که تنباکو یک کمپلکس شیمیایی مخلوط از چندین هزار ترکیب سمی است که بیش از ۵۰۰۰ ترکیب سمی در دود آن موجود است. دود تنباکو بعنوان بیشترین عامل مرگ و میر جهانی در زمان مدرن امروزی بشمار می آید (۱، ۲). طبق داده‌های آماری گزارش شده، حدود ۵ میلیون نفر هر ساله به خاطر بیماری‌های وابسته به سیگار می‌میرند که حداقل ۹ نفر در دقیقه است (۳). نیکوتین در سال ۱۸۲۸ بوسیله Reimmana و Rosselt تهیه شد و فرمول شیمیایی تجربی آن اولین بار در سال ۱۸۴۳ بوسیله Melsens ارائه شد. پس از آن Pinner در سال ۱۸۸۳ فرمول شیمیایی درست آن را ارائه کرد (۴). نیکوتین (که حدود ۹۸ درصد از کل آلكالوئیدها در تنباکو را شامل می‌شود) برای خاصیت اعتیاد آوری آن نقش مهمی بازی می‌کند و سمی‌ترین آلكالوئید در تنباکو است (۵). حذف آلاینده‌های زیست محیطی مانند نیکوتین بعنوان یک ترکیب آلی موضوع اصلی بسیاری از پژوهش‌هاست که با استفاده از روش‌های مختلفی مثل هیدروترمال، بیولوژیکی، اکسیداسیون کاتالیکی، حذف، میعان و جذب گسترش یافته است (۶-۸). در میان همه آنها جذب بعنوان استراتژی مهم یافت شده است که آلودگی‌ها را به روش‌های اقتصادی از نظر هزینه اولیه، سادگی طراحی و سهولت عملیات حذف می‌کند (۹). نانولوله‌های هالوسیت نانومواد منحصر به فرد و چند منظوره‌ای هستند که بطور طبیعی در طول میلیون‌ها سال به علت فشار ناشی از عدم تطابق بین شبکه دی اکسید سیلیکون و لایه‌های اکسید آلومینیوم در کره زمین تشکیل شده‌اند (۱۰). اولین بار Berthier ساختار هالوسیت را بصورت یک دی اکتهادرال ۱:۱ گزارش کرد که در گروه رس‌های معدنی کائولین قرار می‌گیرد (۱۱). به جهت ویژگی‌های منحصر بفرد هالوسیت، از جمله ساختار لوله‌ای توخالی، نسبت طول به قطر بالاتر (L/D)، دانسیته پایین گروه‌های هیدروکسی در سطح و غیره، این ترکیبات بطور وسیع مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند (۱۰). تیوفن ترکیبی هتروسیکل با فرمول ساختاری (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) است. این مولکول آلی بعلت دارا بودن یک حلقه

مسطح پنج عضوی، ترکیبی آروماتیک محسوب می‌گردد. تیوفن برای اولین بار به صورت یک ناخالصی در بنزن یافت شد (۱۲). اولین بار روش تهیه شیمیایی دو نوع پلی تیوفن بدون استخلاف توسط Yamamoto و همکاران (۲۰۰۳) گزارش شد (۱۳). در سال‌های اخیر در مورد حذف نیکوتین از محیط زیست، گزارشاتی ارائه شده اما در مورد استفاده از جاذب‌های جامد برای جذب نیکوتین از محلول آبی اطلاعات کمی وجود دارد. با این حال در چند مورد جذب نیکوتین از محلول آبی با استفاده از منیزیم آلومینیم سیلیکات، کائولینیت و کربن نانوتیوب گزارشاتی ارائه شده است (۱۶-۱۴). هدف از این مطالعه تهیه پودر نانوکامپوزیتی با استفاده از آسیاب توپی، جهت پراکندگی بهتر در ماتریکس پلیمری و استفاده از نانوکامپوزیت HNT@PTh بعنوان جاذب نانوکامپوزیتی برای حذف نیکوتین از محلول آبی است.

## مواد و روش‌ها

این مطالعه یک تحقیق تجربی-آزمایشگاهی است که به بررسی پارامترهای مختلف در فرایند جذب نیکوتین بوسیله نانوکامپوزیت HNT@PTh می‌پردازد. نانولوله هالوسیت دارای قطر خارجی ۵۰-۳۰ nm، قطر داخلی ۳۰-۱ nm، طول ۳-۱۰۰ μm سطح مشخص ۶۵ m<sup>2</sup>/g، حجم تخلخل ۱/۳ mL/g و دانسیته ویژه ۲/۵۳ g/cm<sup>3</sup> خریداری شده از شرکت سیگما-آلد ریچ امریکا و مونومر تیوفن با چگالی ۱/۰۶ kg/L و درصد خلوص ۹۹ درصد، فریک کلرید با وزن مولکولی ۱۶۲/۲۱ و درصد خلوص ۹۸ درصد، نیکوتین با دانسیته ۱/۰۱، وزن مولکولی ۱۶۲/۱۲ و درصد خلوص ۹۹/۸ درصد، اسید هیدروکلریک با دانسیته ۱/۱۸ kg/L و درصد خلوص ۳۷ درصد، و سدیم هیدروکسید ۱ M که همگی از شرکت مرک خریداری شده‌اند.

## تجهیزات مورد استفاده

دستگاه‌های که جهت تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت HNT@PTh استفاده شد عبارتند از: دستگاه آسیاب توپی مدل (Mixer Mill MM 400)، دستگاه pH متر

دور ۱۰۰۰ rpm، مقدار جذب بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis در طول موج ۲۶۱ nm قرائت شد. برای تعیین غلظت تعادلی نیکوتین در محلول‌های جذب، محلول‌هایی با غلظت (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵) mg/L جهت رسم منحنی کالیبراسیون تهیه شده و مقدار جذب (A) در غلظت‌های معین با دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis اندازه‌گیری شد. عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل مقدار pH اولیه (۹، ۷، ۵، ۳)، زمان تماس واکنش (۱۰ min، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۹۰) و غلظت اولیه نیکوتین (۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵) mg/L برای مقدار ثابتی از نانوکامپوزیت (۵۰ mg) در دمای محیط است. تنظیم pH در تمام مراحل با استفاده از اسید کلریدریک (۳۷ درصد) و سدیم هیدروکسید ۱ M انجام گردید.

#### تعیین pH بهینه

در این مرحله pH محلول با غلظت ۲۵ mg/L برای ۳، ۵، ۷ و ۹ تنظیم گردید. سپس به ۱۰ mL از محلول نمونه، مقدار ۵۰ mg جاذب اضافه کرده و ظرف حاوی این محلول‌ها برای زمان ۹۰ min روی همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm قرار داده شد.

#### تعیین زمان تعادل

با تعیین pH بهینه در مرحله قبل، به ۱۰ mL محلول نمونه، مقدار ۵۰ mg از جاذب را اضافه کرده و ظرف حاوی این محلول‌ها برای زمان‌های (۱۰ min، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۹۰) روی همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm قرار داده شد.

#### تعیین ایزوترم جذب

ایزوترم فرایند جذب نیکوتین بر روی نانوکامپوزیت HNT@PTh توسط دو مدل لانگمویر و فروندلیچ تعیین گردید. مقدار نیکوتین جذب شده در زمان تعادل  $q_e$  و کارایی حذف نیکوتین R، به ترتیب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شدند.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

مدل (Eutech Instrument malaysi)، ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ g شرکت shimadzu، همزن مغناطیسی، سانتریفیوژ، آون، دستگاه FT-IR مدل Tensor 27، دستگاه SEM مدل (MIRA3 FEG-SEM, Tescan, Czech).

#### روش سنتز نانوکامپوزیت HNT@PTh

جهت تهیه نانوکامپوزیت HNT@PTh ابتدا ۲۰۰ mg فریک کلرید ( $FeCl_3$ ) را به همراه ۴۰۰ mg از هالوسیت در دستگاه آسیاب توپی به مدت ۳۰ min و با فرکانس ۱۵ Hz تحت آسیاب قرار می‌دهیم. در این مرحله از سل‌های استیلی به حجم ۵ mm و دو توپ به قطر ۷ mm استفاده شد. بعد از مرحله آسیاب، پودر زرد رنگ بدست آمده از دو ماده فوق طی بازه زمانی ۵ min به محلول تولوئن حاوی مونومر تیوفن اضافه شده و اجازه داده شد واکنش به مدت ۲ h کامل شود. این واکنش تحت دمای  $5^\circ C$  انجام گرفت. پس از کامل شدن واکنش و عمل فیلتراسیون، رسوب بدست آمده به منظور حذف تیوفن باقیمانده، ۲ بار با تولوئن و برای حذف  $FeCl_3$  واکنش نداده ۲ بار با اتانول و در انتها به منظور از بین بردن آثار اتانول ۲ بار با آب مقطر شستشو داده شد. سپس جهت خشک شدن، نمونه داخل آون در دمای  $60^\circ C$  به مدت ۴۸ h قرار داده شد. جداسازی نمونه‌ها از حلال‌ها بوسیله دستگاه سانتریفیوژ صورت گرفت.

برای تعیین خصوصیات ظاهری و ساختاری نانوکامپوزیت هالوسیت- پلی تیوفن از آنالیزهای FT-IR و SEM استفاده شد.

#### روش کار آزمایشات جذب

برای تهیه محلول استوک نیکوتین، ۲۵ mg نیکوتین در ۱۰۰۰ mL توسط آب مقطر به حجم رسانده شد تا محلولی با غلظت ۲۵ mg/L تهیه گردد. ۱۰ mL از محلول استوک نیکوتین (۲۵ mg/L) در لوله آزمایش ریخته شده سپس ۵۰ mg از نانوکامپوزیت HNT@PTh را به آن اضافه کرده و با همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm برای زمان‌های (۱۰ min، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۹۰) همزده شد. در انتها محلول رویی لوله آزمایش را جدا کرده و بعد از ۵ min زمان سانتریفیوژ با

## یافته‌ها

## تعیین ویژگی‌های فیزیکی نانوکامپوزیت HNT@PTh

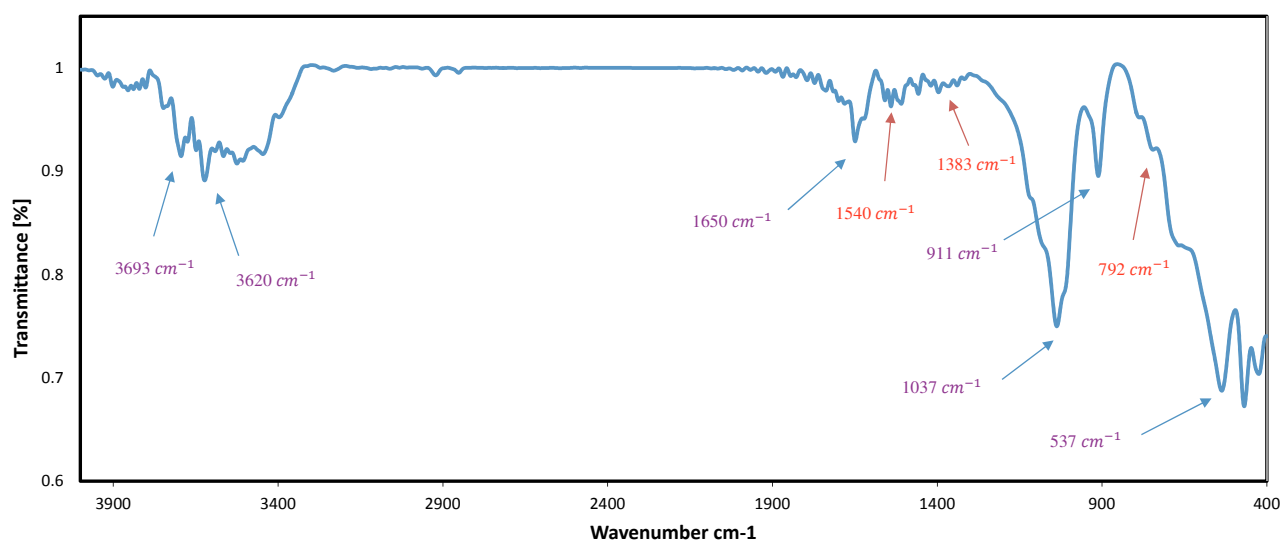
جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود در جاذب، آنالیز FTIR انجام شد که نمودار آن در شکل ۱ نشان داده شده است. باندهای جذبی در نواحی  $1540$ ،  $1383$  و  $911$   $\text{cm}^{-1}$  و  $792$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای  $C=C$ ،  $C=S$  و  $C-S$  ساختار پلی تیوفن و باندهای جذبی در نواحی  $3693$ ،  $3620$ ،  $1650$ ،  $1540$ ،  $1383$ ،  $911$ ،  $1037$  و  $537$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه‌های  $OH$  سطح داخلی و خارجی، آب بین لایه‌ای، ارتعاشات کششی پیوند  $Si-O$ ، ارتعاشات خارج صفحه‌ای گروه‌های  $OH$  داخلی و ارتعاشات خمشی گروه‌های آهن موجود در ساختار هالوسیت است (۲۱، ۲۲). تصاویر SEM با بزرگنمای  $1 \mu\text{m}$  گرفته شده از هالوسیت، که تصویر هالوسیت قبل و بعد از اصلاح با پلی تیوفن در شکل ۲ نشان داده شده است. همچنان که از شکل مشهود است با توجه

$q_e$ : ظرفیت جذب تعادلی بر حسب  $(\text{mg/g})$ ،  $C_0$ : غلظت اولیه نیکوتین  $(\text{mg/L})$ ،  $C_e$ : غلظت تعادلی نیکوتین  $(\text{mg/L})$ ،  $V$ : حجم محلول  $(L)$ ،  $m$ : وزن جاذب  $(g)$  و  $R$  راندمان حذف را نشان می‌دهد. همچنین در این مطالعه به منظور تشریح ارتباط بین میزان محلول نیکوتین و جاذب، از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ که در معادلات ۳ و ۴ آورده شده، مورد استفاده قرار گرفت (۲۰-۱۷).

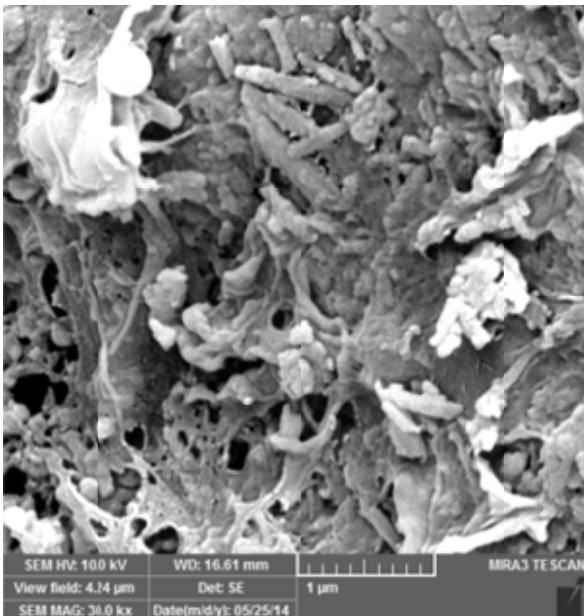
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e} \quad (3)$$

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (4)$$

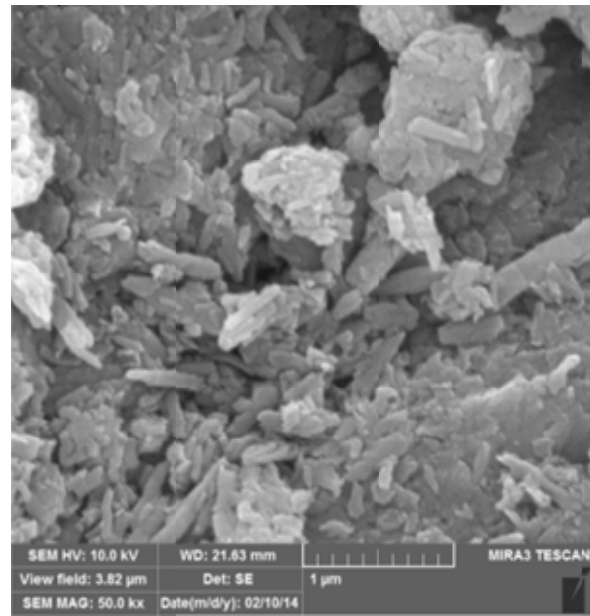
$q_m$ : ظرفیت جذب تک‌لایه) ماکزیم مقدار ماده جذب شده به ازای گرم جاذب  $(\text{mg/g})$ ،  $b$ : ثابت ایزوترم لانگمویر  $(\text{g.L}^{-1})$ . به انرژی جذب ارتباط دارد و تمایل جاذب به جذب را نشان می‌دهد.  $K_f$  و  $n$  به ترتیب ثابت فروندلیچ و شدت جذب هستند.



شکل ۱- تصویر طیف FT-IR نانوکامپوزیت HNT@PTh

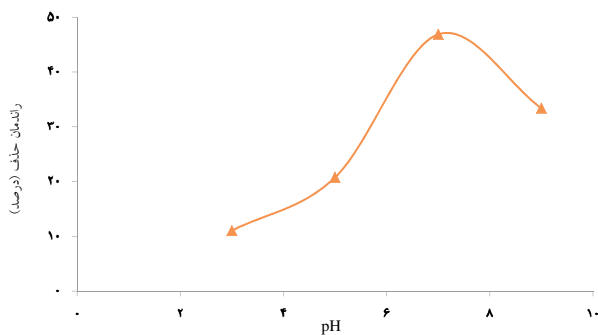


(ب)



(الف)

شکل ۲- تصاویر SEM (الف) نانولوله هالوسیت، (ب) نانوکامپوزیت HNT@PTh



نمودار ۱- تاثیر pH بر راندمان حذف نیکوتین از محلول آبی (نانوکامپوزیت HNT@PTh ۵۰ mg، غلظت اولیه نیکوتین ۲۵ mg/L و زمان تماس ۹۰ min)

نخست فرایند جذب، به مقدار ۲/۳۱۶ mg/g بدست آمد؛ که با گذشت زمان تا ۹۰ min راندمان حذف تقریباً ثابت و افزایش ناچیزی تا مقدار ۲/۳۴۴ mg/g داشته است. بالا بودن ظرفیت جذب در زمان‌های اولیه فرایند جذب را می‌توان به وجود مکان‌های فعال با فراوانی بالا و در دسترس برای جذب آلاینده نیکوتین بیان نمود. بطوری‌که پس از گذشت زمان، فضاهای باقیمانده به راحتی در دسترس نیستند که توسط ماده جذب شونده اشغال شوند.

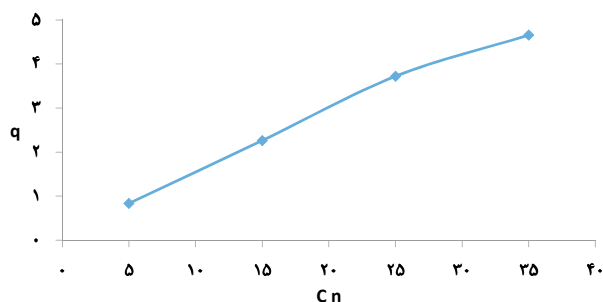
به حضور گروه‌های هیدروکسیل متعدد در ساختار هالوسیت (سطح، خلل و فرج) و واکنش کلرید آهن با این گروه‌های هیدروکسیل بعنوان عامل اکسیدکننده برای پلیمریزاسیون تیوفن، در مورفولوژی هالوسیت بعد از اصلاح با پلی تیوفن تغییرات محسوسی مشاهده می‌گردد.

### pH بهینه

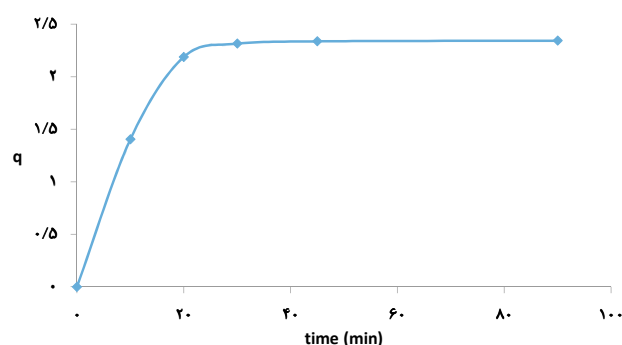
همانطور که در نمودار ۱ مشخص است با افزایش pH از ۳ تا ۷ راندمان حذف روند افزایشی و بعد از آن روند کاهشی را نشان می‌دهد. میزان جذب در pH اسیدی بعلت دافعه الکترواستاتیکی مابین سطح جاذب نانوکامپوزیتی و جذب‌شونده نیکوتین به کمترین مقدار خود می‌رسد و بالاترین میزان جذب در pH برابر با ۷ به دلیل جاذبه الکترواستاتیک بین آنیون‌های سطح جاذب با کاتیون‌های جذب شونده بدست آمد. بر همین اساس، در این مطالعه pH برابر با ۷ بعنوان pH بهینه انتخاب شد.

### زمان تعادل

مطابق با نمودار ۲ بیشترین مقدار جذب مربوط به ۳۰ min



نمودار ۳- تاثیر غلظت اولیه نیکوتین بر راندمان حذف (نانوکامپوزیت HNT@PTh ۵۰ mg، غلظت اولیه نیکوتین ۲۵ mg/L و زمان تماس ۹۰ min در pH = ۷)



نمودار ۲- تاثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب نیکوتین (نانوکامپوزیت HNT@PTh ۵۰ mg، غلظت اولیه نیکوتین ۲۵ mg/L و زمان تماس ۹۰ min در pH = ۷)

تحلیل جذب آلاینده نیکوتین توسط جاذب نانوکامپوزیتی استفاده گردید. داده‌های تجربی ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب نیکوتین توسط نانوکامپوزیت HNT@PTh در جدول ۱ نشان داده شده است. منحنی‌های مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ فرایند جذب نیکوتین به ترتیب در نمودار ۴ نشان داده شده است. با توجه به ضرایب همبستگی بدست آمده از مدل‌های جذب استفاده شده، جذب نیکوتین با مدل لانگمویر همخوانی بیشتری دارد.

### بحث

#### خصوصیات فیزیکی جاذب

در طیف FTIR بدست آمده از نانوکامپوزیت HNT@PTh

### تاثیر غلظت اولیه نیکوتین

نمودار ۳ نشان‌دهنده تاثیر غلظت اولیه نیکوتین در فرایند جذب با استفاده از نانوکامپوزیت HNT@PTh است. همان‌طور که در نمودار مشخص است با افزایش غلظت اولیه نیکوتین، از ۵ تا ۲۵ ppm راندمان حذف هم افزایش یافته، بطوری‌که برای غلظت‌های بالاتر از ۲۵ ppm میزان افزایش ظرفیت جذب با شیب ملایم‌تری نسبت به غلظت‌های پایین‌تر مشاهده می‌شود. بنابراین در این مطالعه از غلظت ۲۵ ppm نیکوتین بعنوان غلظت بهینه استفاده شد.

### بررسی ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ در جذب

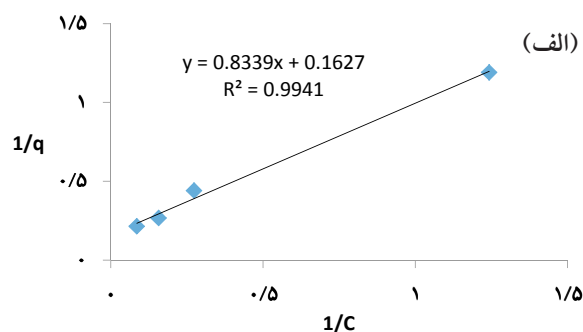
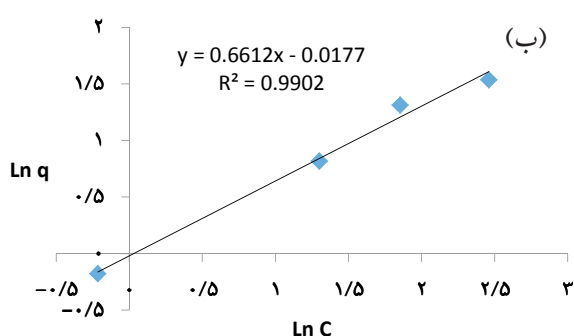
#### نیکوتین توسط نانوکامپوزیت HNT@PTh

در این مطالعه از دو مدل ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ برای

جدول ۱- نتایج تجربی مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ در جذب نیکوتین توسط نانوکامپوزیت HNT@PTh

| $C_0$ | A      | $C_e$  | $(C_0 - C_e)$ | $1/C_e$ | $q_e$ | $1/q_e$ | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|-------|--------|--------|---------------|---------|-------|---------|-----------|-----------|
| ۵     | ۰/۰۸۵۱ | ۰/۸۰۵  | ۴/۱۹۵         | ۱/۲۴۲   | ۰/۸۳۹ | ۱/۱۹۱   | -۲/۱۶     | -۰/۱۷۵    |
| ۱۵    | ۰/۱۴۲۳ | ۳/۶۶۵  | ۱۱/۳۳۵        | ۰/۲۷۲   | ۲/۲۶۷ | ۰/۴۴۱   | ۱/۲۹۸     | ۰/۸۱۸     |
| ۲۵    | ۰/۱۹۶۶ | ۶/۳۸   | ۱۸/۶۲         | ۰/۱۵۶   | ۳/۷۲۴ | ۰/۲۶۸   | ۱/۸۵۳     | ۱/۳۱۴     |
| ۳۵    | ۰/۳۰۳۱ | ۱۱/۷۰۵ | ۲۳/۲۹۵        | ۰/۰۸۵   | ۴/۶۵۹ | ۰/۲۱۴   | ۲/۴۶۰     | ۱/۵۳۸     |





نمودار ۴- منحنی ایزوترم‌های جذب نیکوتین (الف) لانگمویر و (ب) فروندلیچ

ساختار نیکوتین و بار سطحی نانوکامپوزیت، در فرایند جذب مؤثر باشد (۲۴). همان طوری که نتایج نشان داد با افزایش pH از ۳ تا ۷ راندمان حذف افزایش و برای pH های بالاتر راندمان کاهش یافته است. از آنجائی که نیکوتین یک آلکالوئید و باز آلی ضعیف است لذا می‌توان آن را یک آمین در نظر گرفت ( $R-NH_2$ ) که از دو سایت پذیرنده (اتم‌های نیتروژن حلقه‌های پیریدین و پیرولیدین) تشکیل شده است (۲۵). از طرفی نیکوتین در pH های گوناگون به فرم‌های مختلفی (فرم کاتیون تک ظرفیتی، دو ظرفیتی و طبیعی) وجود دارد. بنابراین بالاترین راندمان حذف در pH برابر با ۷ را می‌توان به جذب الکترواستاتیکی بین فرم کاتیون تک ظرفیتی نیکوتین با سطح منفی جاذب نسبت داد. با توجه به اینکه در pH برابر با ۹ نیکوتین به فرم طبیعی وجود دارد لذا می‌توان دلیل جذب نیکوتین را به وجود سایت‌های اسید برونشند (proton donors) در سطح نانوکامپوزیت ارتباط داد. همچنین پائین بودن میزان جذب در pH برابر با ۳ را می‌توان به دلیل حل شدن بخشی از آلومینای هالوسیت در pH اسیدی ناشی از هیدروکلریک اسید و رقابت یون‌های  $H^+$  و کاتیون‌های نیکوتین (کاتیون‌های دو ظرفیتی) در جاذبه الکترواستاتیکی با سطح جاذب نسبت داد. این نتایج توسط مطالعه‌ای که Rakic و همکاران (۲۰۰۹) برای جذب نیکوتین از محلول آبی بر روی ساختارهای مختلفی از ژئولیت انجام دادند تایید شده است (۲۶).

بررسی تاثیر زمان تماس بر روی جذب نیکوتین توسط

PTh که در شکل ۱ نشان داده شد کلرید آهن با گروه‌های هیدروکسیل هالوسیت واکنش داده و بعنوان عامل اکسید کننده جهت پلیمریزه کردن تیوفن عمل کرده و تیوفن از موقعیت  $\alpha$  شروع به پلیمریزاسیون می‌کند که باند جذبی  $792\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پلیمریزاسیون از موقعیت  $\alpha$  تیوفن است همچنین بعلت انجام پلیمریزاسیون تیوفن بر روی سطح هالوسیت، باندهای جذبی گروه‌های عاملی مختلف مربوط به ساختار هالوسیت با شدت کمتری در طیف FTIR نانوکامپوزیت ظاهر شده‌اند که نشان‌دهنده حضور پلیمر تیوفن روی سطح هالوسیت است. همان گونه که در تصاویر SEM گرفته شده از نانوکامپوزیت مشخص است (شکل ۲ ب)، پلی تیوفن سطح نانو لوله هالوسیت را پوشش داده که این تغییر در مورفولوژی نانوکامپوزیت در مقایسه با تصاویر گرفته شده از هالوسیت خالص که به صورت نانو لوله‌های مجتمع و کلوخه مانند بوده‌اند (شکل ۲ الف)، بخوبی قابل مشاهده است و بیانگر آن است که اصلاح نانو لوله هالوسیت با پلی تیوفن باعث ایجاد یک بستر تقریباً یکنواختی از پلیمر بر روی سطح هالوسیت شده که سبب حذف آلاینده نیکوتین از محلول آبی با استفاده از جاذب نانوکامپوزیتی شده است. در مطالعه‌ای که توسط Zhang و همکاران (۲۰۰۸) بر روی هالوسیت اصلاح شده با پلی آنیلین انجام گرفت نیز مشاهده شد که پلی آنیلین به صورت لایه‌ای بر روی سطح نانو لوله هالوسیت قرار گرفته است (۲۳).

pH از فاکتورهای مهمی است که می‌تواند از طریق تاثیر بر

جاذب بصورت چندلایه انجام می‌شود (۳۰). همچنین در مطالعه‌ای که توسط Basher و همکاران (۲۰۱۴) بر روی جذب نیکوتین با استفاده از پسماند چای از محلول آبی انجام گرفت مشاهده شد که ظرفیت جذب نیکوتین برای ۲/۲ g جاذب و زمان تماس ۱۸۰ min برابر ۴۶ درصد حاصل شد که این مقدار جذب برای جاذب نانوکامپوزیتی HNT@PTh برای ۵۰ mg از جاذب و زمان تماس ۹۰ min بدست آمد که نشان از قابلیت بالای جاذب نانوکامپوزیتی HNT@PTh در حذف نیکوتین از محیط آبی دارد (۳۱).

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت HNT@PTh با موفقیت سنتز شد و مشاهده شد مناسب‌ترین pH برای فرایند جذب pH برابر با ۷ بوده و بالاترین راندمان جذب برای بازه زمانی ۹۰ min برابر ۴۶ درصد بدست آمد. همچنین تاثیر زمان تماس بر راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد برای جاذب نانوکامپوزیتی، با افزایش زمان تماس، راندمان جذب بالا می‌رود و در ۳۰ min به حداکثر خود می‌رسد و افزایش زمان تماس بعد از این زمان تاثیر چندانی بر راندمان جذب ندارد. داده‌های بدست آمده برای جاذب نشان می‌دهند جذب نیکوتین از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. براساس یافته‌های بدست آمده از این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت که از نانوکامپوزیت HNT@PTh می‌توان بعنوان جاذب برای حذف نیکوتین از محیط‌های آبی استفاده کرد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی در سال ۹۱ با کد ۹۱۴۵۱۱۱ است که با حمایت دانشکده شیمی دانشگاه تبریز و ستاد توسعه فناوری نانو اجرا شده است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه و ستاد نانو در انجام این طرح تشکر نمایند.

نانوکامپوزیت HNT@PTh نشان داد که با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب نیکوتین افزایش می‌یابد تا به تعادل برسد بطوری که در مراحل اولیه از زمان، جذب سریع‌تر بوده و سپس آهسته می‌گردد و در زمان ۳۰ min به تعادل می‌رسد (نمودار ۲). از طرفی در مطالعه‌ای که Shin و همکاران (۲۰۱۱) بر روی رفتار جذبی نیکوتین بوسیله ارگانوسیلیکا انجام دادند مدت زمان لازم برای رسیدن به زمان تعادل بیش از ۱h به طول انجامید (۲۷) که نشان از قابلیت نانوکامپوزیت HNT@PTh در جذب نیکوتین از محیط آبی دارد. همچنین می‌توان رفتار جذبی جاذب نانوکامپوزیتی را برای میزان دوز مختلفی از جاذب و زمان تماس طولانی‌تر برای جذب نیکوتین در محلول آبی مورد بررسی قرار داد که در این کار پژوهشی مورد مطالعه قرار نگرفته است.

براساس یافته‌های این مطالعه با افزایش غلظت اولیه نیکوتین از ۵ به ۳۵ mg/L، ظرفیت جذب از ۰/۸۳۹ به ۴/۶۵۹ mg/g افزایش یافته است که می‌تواند به دلیل افزایش نیروی محرکه انتقال جرم و اثر متقابل جاذب و جذب شونده باشد که منجر به جذب بیشتر نیکوتین می‌گردد. در مطالعه‌ای که توسط Akcay و همکار (۲۰۰۸) بر روی جذب نیکوتین از محلول آبی با بنتونیت خام و اصلاح شده انجام گرفت نتایج آن نشان داد که بنتونیت اصلاح شده به خاطر تبادل یونی، جاذب بهتری است (نمودار ۳) (۲۸). نتایج حاصل از آزمایشات مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر (نمودار ۴ الف) و فروندلیچ (نمودار ۴ ب) فرایند جذب نیکوتین را نشان داد که مشخص می‌شود میزان ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) بدست آمده برای هر دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ بالای ۰/۹۹ است. با این تفاوت که ایزوترم لانگمویر داری سطح بالاتری از توافق با فرایند جذب است. در ایزوترم لانگمویر جذب مواد از فاز مایع بر روی جاذب بصورت تک لایه بوده و انرژی در طول فرایند جذب یکسان است (۲۹). در مطالعه‌ای که Lazarevica و همکاران (۲۰۱۱) برای جذب نیکوتین از محلول آبی بر روی ساختار آبگریزی از ژئولیت انجام دادند مشاهده شد فرایند جذب از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند که در ایزوترم فروندلیچ جذب مواد بر روی



### منابع

1. Hirschhorn N. Evolution of the tobacco industry positions on addiction to nicotine: a report prepared for the tobacco free initiative. Geneva: World Health Organization; 2009.
2. Cheng Y, Li H, Wang H, Sun H, Liu Y, Peng S, et al. Inhibition of nicotine-DNA adduct formation in mice by six dietary constituents. *Food and Chemical Toxicology*. 2003;41(7):1045-50.
3. Jacob 3rd P, Yu L, Shulgin AT, Benowitz NL. Minor tobacco alkaloids as biomarkers for tobacco use: comparison of users of cigarettes, smokeless tobacco, cigars, and pipes. *American Journal of Public Health*. 1999;89(5):731-36.
4. Pongjanyakul T, Suksri H. Nicotine-loaded sodium alginate–magnesium aluminum silicate (SA–MAS) films: Importance of SA–MAS ratio. *Carbohydrate Polymers*. 2010;80(4):1018-27.
5. Liu Y, Liu X, Wang J. Molecularly imprinted solid-phase extraction sorbent for removal of nicotine from tobacco smoke. *Analytical Letters*. 2003;36(8):1631-45.
6. Wang S, Xu P, Tang H, Meng J, Liu X, Huang J, et al. Biodegradation and detoxification of nicotine in tobacco solid waste by a *Pseudomonas* sp. *Biotechnology Letters*. 2004;26(19):1493-96.
7. Gerard-Gomez C, Dufaux M, Morel J, Naccache C, Taarit YB. Catalytic oxidation of nicotine over zeolite-supported platinum. *Applied Catalysis A: General*. 1997;165(1):371-77.
8. Barcia FL, Amaral TP, Soares BG. Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene. *Polymer*. 2003;44(19):5811-19.
9. Sheng L, Ding L, Tong H, Yong G, Zhou X, Liu S. Determination of nicotine-related alkaloids in to-

- bacco and cigarette smoke by GC-FID. *Chromatographia*. 2005;62(1):63-68.
10. Lvov Y, Abdullayev E. Functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents. *Progress in Polymer Science*. 2013;38(10):1690-719.
  11. Chadwick OA, Gavenda RT, Kelly EF, Ziegler K, Olson CG, Elliott WC, et al. The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils. *Chemical Geology*. 2003;202(3):195-223.
  12. Babudri F, Farinola GM, Naso F. Synthesis of conjugated oligomers and polymers: the organometallic way. *Journal of Materials Chemistry*. 2004;14(1):11-34.
  13. Kim J, Sohn D, Sung Y, Kim E-R. Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-phase polymerization. *Synthetic Metals*. 2003;132(3):309-13.
  14. Suksri H, Pongjanyakul T. Interaction of nicotine with magnesium aluminum silicate at different pHs: characterization of flocculate size, zeta potential and nicotine adsorption behavior. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2008;65(1):54-60.
  15. Singhal J, Singh R. Studies on the adsorption of nicotine on kaolinites. *Soil Science and Plant Nutrition*. 1976;22(1):35-41.
  16. Chen Z, Zhang L, Tang Y, Jia Z. Adsorption of nicotine and tar from the mainstream smoke of cigarettes by oxidized carbon nanotubes. *Applied Surface Science*. 2006;252(8):2933-37.
  17. Shokouhi M, Faghihian H, Nourmoradi H. A survey on efficiency of modified silica aerogel to remove of heavy metals from aqueous solutions. *Health System Research*. 2010;6:974-82 (in Persian).
  18. Ren J, Bopape MF, Setshedi K, Kitinya JO, Onyango MS. Sorption of Pb (II) and Cu (II) by Low-Cost magnetic eggshells-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 2012;18(2):221-31.
  19. Farzadkia M, Gholami M, Kermani M, Yaghmaeian K. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by chemically modified brown algae of *Sargassum* sp. and dried activated sludge. *Asian Journal of Chemistry*. 2012;24(11):5257-63.
  20. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M, Yaghmaeian K. Removal efficiency, adsorption kinetics and isotherms of phenolic compounds from aqueous solution using rice bran ash. *Asian Journal of Chemistry*. 2013;25(7):3871-78.
  21. Gnanakan S, Muruganatham N, Subramania A. Organic acid doped polythiophene nanoparticles as electrode material for redox supercapacitors. *Polymers for Advanced Technologies*. 2011;22(6):788-93.
  22. Yuan P, Southon PD, Liu Z, Green ME, Hook JM, Antill SJ, et al. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(40):15742-51.
  23. Zhang L, Wang T, Liu P. Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization. *Applied Surface Science*. 2008;255(5):2091-97.
  24. Ong ST, Lee CK, Zainal Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource Technology*. 2007;98(15):2792-99.
  25. Graton J, van Mourik T, Price SL. Interference between the hydrogen bonds to the two rings of nicotine. *Journal of the American Chemical Society*. 2003;125(19):5988-97.
  26. Rakić V, Damjanović L, Rac V, Stošić D, Dondur V, Auroux A. The adsorption of nicotine from aqueous solutions on different zeolite structures. *Water Research*. 2010;44(6):2047-57.
  27. Shin JH, Park SS, Ha C-S. Adsorption behavior of nicotine on periodic mesoporous organosilicas. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011;84(2):579-84.
  28. Akçay G, Yurdaoç K. Removal of nicotine and its pharmaceutical derivatives from aqueous solution by raw bentonite and dodecylammonium-bentonite. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2008;67:451-54.
  29. Atieh MA, Bakather OY, Al-Tawbini B, Bukhari AA, Abuilawi FA, Fettouhi MB. Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2010;doi:10.1155/2010/603978.
  30. Lazarevic N, Adnadjevic B, Jovanovic J. Adsorption of nicotine from aqueous solution onto hydro-

phobic zeolite type USY. Applied Surface Science. 2011;257(18):8017-23.

31. Basher Z, Gupta A, Chatter A. Adsorption Isotherm of Separation of Nicotine in Tobacco Products by Low Cost Adsorbents. IOSR Journal of Applied Chemistry. 2014;7(8):39-45.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Performance and isotherms investigation of nicotine adsorption in aqueous solution by Halloysite-Polythiophene nanocomposite

M Nourinejad, N Arsalani\*, H Namazi

Department of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 15 March 2017

**Revised:** 10 June 2017

**Accepted:** 14 June 2017

**Published:** 21 June 2017

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Nicotine as the most toxic alkaloid in tobacco is one of the compounds which causes human death over the past few decades. The purpose of this paper was to remove nicotine environmental pollution from aqueous solutions using halloysite-polythiophene nanocomposite.

**Materials and Methods:** Halloysite-polythiophene nanocomposite was prepared using a homogeneous solution of HNT and  $\text{FeCl}_3$  at  $0-5^\circ\text{C}$  by the ball milling technique. In this study, parameters such as pH, contact time and initial concentration of nicotine in laboratory scale were studied and the physical properties of the adsorbent were characterized via fourier transform infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Then, the absorption results were described using Langmuir and Freundlich isotherms.

**Results:** The results showed that the pH, initial concentration of nicotine and contact time had a direct effect on the nicotine adsorption process. The adsorption of nicotine followed Langmuir isotherm ( $R^2 < 0.995$ ). Moreover, the best adsorption result was achieved at  $\text{pH}=7$ , 50mg adsorbent, contact time of 90 min and 50mg/L of nicotine.

**Conclusion:** The results of this study showed that the Halloysite modification as a mineral composite with polythiophene and the synthesis of HNT@PTh nanocomposite can be used as an effective adsorbent to adsorb the nicotine.

**Key words:** Halloysite, Polythiophene, Nicotine, Adsorption, Adsorption isotherm

**\*Corresponding Author:**

arsalani@tabrizu.ac.ir