

# جذب سطحی کروم از محیط آبی با استفاده از پلی آنیلین

محمد جواد چایچی<sup>۴</sup>

علی اولاد<sup>۲</sup>

سید مهدی برقی<sup>۳</sup>

مجید ریاحی سامانی<sup>۱</sup>

(دریافت ۸۸/۷/۲۴ پذیرش ۸۹/۵/۱۲)

## چکیده

دسته جدیدی از پلیمرهای سنتز شده، رسانای جریان الکتروسیسته هستند و پلیمرهای رسانا نامیده می‌شوند. یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا پلی آنیلین است. پلی آنیلین از اکسایش آنیلین تحت شرایط اسیدی قوی و با استفاده از پتاسیم یدات به‌عنوان شروع کننده واکنش‌ها سنتز می‌شود. در این پژوهش پودر پلی آنیلین به روش شیمیایی تهیه شد و به‌منظور جداسازی و احیای کروم +۶ در محیط آبی استفاده گردید. آزمایش‌ها به‌صورت راکتور ناپیوسته انجام شدند و پارامترهایی چون زمان تماس پلی آنیلین با محیط آبی، pH محلول کروم و همدماهای فروندلیچ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به حضور کروم +۳ بعد از اختلاط پلی آنیلین با محلول کروم، مکانیسم حذف کروم برای پلی آنیلین، ترکیبی از جذب سطحی و احیای کروم بیان شد. پلی آنیلین بخشی از کروم +۶ را احیا و به کروم +۳ تبدیل کرده و سپس کروم +۳ و کروم +۶ احیا نشده را جذب می‌کند. جذب سطحی به دلیل وجود سایت‌های نیتروژن (-NH) در پلی آنیلین است. نیتروژن به دلیل داشتن الکترون در مدار  $sp^3$  می‌تواند با بار مثبت کروم +۶ و کروم +۳ پیوندهای ضعیف برقرار کرده و آنها را جذب کند. برای پلی آنیلین، زمان بهینه حذف کروم کل در حد ۳۰ دقیقه و زمان بهینه حذف کروم +۶ در حد ۵ دقیقه محاسبه شد. پلی آنیلین بیشترین درصد حذف کروم کل را در pH بین ۳ تا ۹ و بیشترین درصد حذف کروم +۶ را در pHهای اسیدی داشت. فرایند جذب سطحی کروم توسط پلی آنیلین مطابقت قابل قبولی با همدماهای لانگمیر و فروندلیچ در جذب داشت. طبق یافته‌های این پژوهش، پلی آنیلین برای جداسازی کروم از محیط آبی جاذب مناسبی است.

**واژه‌های کلیدی:** پلی آنیلین، آلودگی محیط زیست، کروم، جذب سطحی، احیا

## Adsorption of Chromium from Aqueous Solution Using Polyaniline

Majid Riahi Samani<sup>1</sup>

Seyyed Mehdi Borghai<sup>2</sup>

Ali Olad<sup>3</sup>

Mohammad Javad Chaichi<sup>4</sup>

(Received Oct. 16, 2009 Accepted Aug. 3, 2010)

### Abstract

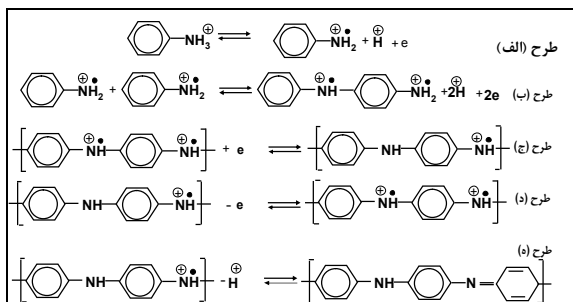
New group of polymers have been synthesized that are conductive of electricity so they are called conducting polymers. One of the most conducting polymers is "polyaniline". In the present study, polyaniline was synthesized by oxidizing aniline monomer under strongly acidic conditions using potassium iodate as an initiator of oxidative polymerization. Synthesized polyaniline as a powder used as an adsorbent to remove chromium from aqueous solution. Experiments were conducted in batch mode with variables such as amount of polyaniline, chromium solution pH and adsorption isotherms. Due to presence of Cr (III) in solution after using polyaniline, removal mechanism is the combination of surface adsorption and reduction. It seems that polyaniline reduces the Cr(VI) to Cr(III) and adsorbs the Cr(III) and a part of remaining Cr(VI). It is well known that nitrogen atom in compounds of amine derivative makes co-ordinate bond with positive charge of metals due to the presence of electron in  $sp^3$  orbital of nitrogen. The majority of total chromium removal occurred at 30minute for polyaniline and the optimum time for hexavalent chromium removal was about 5 min. Polyaniline has the maximum total chromium removal at pH, 3-9. The maximum hexavalent chromium removal occurred at acidic pH for polyanilines. The equilibrium adsorption data for polyaniline fitted both Freundlich's and Langmuir's isotherms. This research shows that polyaniline can be used as an adsorbent for removal chromium from aqueous solution.

**Keywords:** Polyaniline, Environmental Pollution, Chromium, Adsorption, Reduction.

- 1- Assist. Prof. of Civil Eng., Faculty of Mechanic and Civil Eng., Islamic Azad University, Khomeinshahr Branch, Isfahan, Iran (Corresponding Author) (+98 311) 3660011 riahysamani@iaukhsh.ac.ir
- 2- prof., Faculty of Chemical Eng., Sharif University of Tech., Tehran, Iran
3. Assist. Prof., Faculty of Chemistry, Tabriz University, Tabriz, Iran
4. Assist. Prof., Faculty of Chemistry, Mazandaran University, Babolsar, Iran

- ۱- استادیار گروه مهندسی عمران، دانشکده مهندسی مکانیک و عمران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خمینی‌شهر، خمینی‌شهر، اصفهان (نویسنده مسئول) (۰۳۱۱) ۳۶۶۰۰۱۱ riahysamani@iaukhsh.ac.ir
- ۲- استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران
- ۳- استادیار گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز
- ۴- استادیار گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

پلی آنیلین به حالت‌های مختلف با رنگ‌های مختلف قابل تهیه است. مهم‌ترین حالت پلی آنیلین، امردالین پروتون‌دار شده است که به رنگ سبز می‌باشد. شکل ۱ مکانیسم تشکیل پلی آنیلین را نشان می‌دهد. در محلول اسیدی، آنیلین به شکل کاتیون آنیلینیوم موجود است و کاتیون رادیکال آنیلین به‌عنوان اولین محصول اکسایش فرض می‌شود (طرح الف). سپس رادیکال‌های کاتیون آنیلین در رشد زنجیر پرنیگرانیلین شرکت می‌کنند (طرح ب). اسیدیته محلول در حین واکنش پلیمر شدن در اثر کاهش پروتون‌ها افزایش می‌یابد. ماده اکسند نظیر پتاسیم یدات، الکترون دریافت کرده و احیا می‌شود. زمانی که تمام اکسند موجود در محلول مصرف شد، پرنیگرانیلین نقش اکسند را ایفا کرده و به‌کمک آنیلین موجود در محلول، احیا شده و به محصول نهایی تبدیل می‌شود. این تغییرات باعث تغییر رنگ محلول و سبز رنگ شدن آن می‌شود. این حالت پلی آنیلین اصطلاحاً امردالین پروتون‌دار شده نامیده می‌شود و سبز رنگ است (طرح ج). اگر شرایط اکسایش قوی‌تری به‌کار گرفته شود، پلی آنیلین به‌شکل پرنیگرانیلین پروتون‌دار شده تبدیل می‌شود که آبی رنگ است (طرح د) و چنانچه پلی آنیلین با باز شستشو داده شود به فرم امردالین پایه تبدیل می‌شود که این فرم نیز به رنگ آبی است (طرح ه).



شکل ۱- مکانیسم تشکیل پلی آنیلین و طرح‌های مختلف آن

علی‌رغم آنکه یکی دو دهه از سنتز پلی آنیلین می‌گذرد، این ماده جدیداً به‌عنوان جاذبی در زمینه جداسازی آلاینده‌های زیست‌محیطی مطرح شده است. فرل<sup>۲</sup> و برسلین<sup>۳</sup> به بررسی فیلم پلی آنیلین به‌منظور احیای کروم +۶ پرداختند و بیان کردند که فیلم پلی آنیلین عملکرد مطلوبی در احیای کروم دارد و ضخامت فیلم تأثیری بر راندمان آن ندارد [۲۰].

دسته مهمی از آلاینده‌ها که برای محیط‌زیست و سلامت انسان‌ها خطر جدی محسوب می‌شوند، فلزات سنگین هستند که امروزه غلظت آنها در محیط‌زیست با گسترش شهرها و توسعه صنایع رابطه مستقیم دارد [۱]. یکی از مهم‌ترین فلزات سنگین، کروم است. اصولاً کروم به‌طور طبیعی در آب وجود ندارد و از آلودگی صنعتی حاصل از پساب کارگاه‌های آبکاری، دیباغی، رنگسازی و غیره به‌صورت کرومات و دی‌کرومات وارد جریان آب می‌شود [۲]. کروم به دو صورت کروم +۶ و کروم +۳ در طبیعت یافت می‌شود [۳]. کروم +۶ بسیار سمی و خطرناک‌تر از کروم +۳ است و با ورود به محیط زیست می‌تواند به‌شدت سلامتی انسان‌ها را به خطر اندازد.

روش‌های مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی و اسمز معکوس به‌منظور حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی وجود دارد [۴]. در این میان ترسیب شیمیایی بیشترین کاربرد را در حذف فلزات سنگین و به‌ویژه کروم دارد. از آنجا که این روش رسوب زیادی تولید می‌کند، محققان به‌دنبال روش‌های دیگر حذف فلزات سنگین هستند [۵]. در سال‌های اخیر تحقیقاتی برای یافتن جاذب‌های جدید به‌منظور حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی صورت گرفته است که می‌توان از این جاذب‌ها به جلبک‌های خشک شده، صنایع سرکه‌سازی، پوشش‌های پلیمری، جاذب‌های سلولزی، کربن فعال ساخته شده از پوسته نارگیل، کربن فعال ساخته شده از پوست فندق، بایومس ساکاروما یسس سرویسیه<sup>۱</sup>، شلتوک اصلاح شده، زغال ساخته شده از پوست گردو و بادام، آلومینای فعال اصلاح شده، پودر لجن دفعی فاضلاب شهری، کربن فعال ساقه برنج، خاکستر باگاس، بنتونیت، فیلم‌ها و کامپوزیت پلیمری اشاره کرد [۶-۲۲].

پلی آنیلین یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا است. این پلیمر به‌دلیل سنتز ساده و ارزان و پایداری، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته و برای مصارف مختلف از قبیل استفاده در باتری‌ها قابل شارژ و خازن‌ها، تهیه سنسورهای شیمیایی و الکتروشیمیایی، تهیه غشا برای جداسازی گازهای مخلوط، محافظت در مقابل خوردگی و پوشش روی اجسام از قبیل سیلیکا با عنوان پوشش‌های ضدبار ساکن استفاده شده است [۲۳-۳۳].

<sup>2</sup> Farrell

<sup>3</sup> Breslin

<sup>1</sup> Saccharomyces Cervisiae Biomass

در تحقیقی دیگر رآوتولو<sup>۱</sup> و گوبولین<sup>۲</sup> به بررسی عملکرد فیلم پلی‌آنیلین به‌منظور احیای کروم از محیط آبی پرداختند. آنها بیان کردند که این فیلم می‌تواند کروم را تا بالای ۹۹ درصد احیا کند [۲۱]. در تحقیقی دیگر کومار و همکاران<sup>۳</sup> توانستند پلی‌آنیلین را روی کف هندی پوشش دهند و از کامپوزیت حاصل به‌عنوان جاذب برای بازیابی کروم استفاده کنند [۲۲]. در هیچ یک از تحقیقات قبل، از پودر پلی‌آنیلین که به‌طریق شیمیایی سنتز شده، استفاده نشده است. در این تحقیق پلی‌آنیلین به‌صورت پودر و به‌روش شیمیایی سنتز شد و پودر سنتز شده به‌عنوان جاذب به‌منظور جداسازی کروم از محیط آبی استفاده شد. همچنین شرایط مختلف از قبیل میزان پلی‌آنیلین مصرفی، زمان تماس بین پلیمر و محلول کروم، pH محلول کروم و همدماهای جذب لانگمیر<sup>۴</sup> و فروندلیچ<sup>۵</sup> مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- مواد

در این پژوهش همه مواد شیمیایی به‌کار برده شده به‌جز مونومر آنیلین، به‌دلیل داشتن خلوص زیاد بدون خلوص‌سازی بیشتر مصرف شدند. مونومر آنیلین قبل از استفاده، تقطیر و در یخچال نگهداری شد. مونومر آنیلین با درصد خلوص بالای ۹۷ درصد، سولفوریک اسید با درصد خلوص ۹۵ تا ۹۷ درصد، پتاسیم یدات با درصد خلوص بالای ۹۹/۵ درصد و پودر کربن فعال با درصد خلوص بالا همگی از نوع آزمایشگاهی و از شرکت مرک<sup>۶</sup> تهیه شدند. همچنین در تمامی آزمایش‌ها از آب مقطر بدون یون استفاده شد.

### ۲-۲- دستگاهها

در این پژوهش از ترازوی تجزیه‌ای مدل EP 211 D، همزن مغناطیسی مدل MR 3001 K، دستگاه جذب اتمی از شرکت واریان مدل Spectra AA با شعله استیلن- هوا و طول موج ۴۲۹ نانومتر و شکاف روزنه ۰/۵ نانومتر و دستگاه اسپکتروفوتومتر محصول شرکت واریان مدل Cary 300 با شدت بهینه جذب کروم شش ظرفیتی در طول موج ۳۷۰ نانومتر استفاده شد.

۲-۳- روش تهیه پلی‌آنیلین  
برای تهیه شیمیایی پلی‌آنیلین، از پتاسیم یدات (KIO<sub>3</sub>) به‌عنوان اکسنده و برای تهیه محلول اسیدی، از سولفوریک اسید ۱ مولار در آب مقطر استفاده شد. به این منظور ابتدا ۲۰۰ سی سی محلول اسیدی ۱ مولار تهیه شد، سپس ۱/۶ گرم اکسنده ۰/۳۷ مولار به محلول اسیدی اضافه و به‌وسیله همزن مغناطیسی همزده شد و محلول یکنواختی به‌دست آمد. پس از حل شدن کامل اکسنده، ۲ سی سی مونومر آنیلین خالص ۰/۱۰۷ مولار که سه مرتبه تقطیر شده بود به محلول تزریق و به‌مدت ۵ ساعت در دمای محیط به‌وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. چند دقیقه پس از تزریق مونومر، محلول تغییر رنگ داده و سبز رنگ شد و با گذشت زمان، رنگ محلول تیره‌تر گردید که این تغییر رنگ نشانه تشکیل پلیمر و پیشرفت واکنش است. پس از گذشت ۵ ساعت از واکنش پلیمر شدن، پلی‌آنیلین تشکیل شده به‌وسیله کاغذ صافی از محلول جدا شده و پس از چند مرتبه شستشو با آب مقطر، در دمای محیط خشک شد و به‌صورت پودر به‌منظور جداسازی کروم مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴- روش جداسازی کروم توسط پلی‌آنیلین در آزمایش‌ها  
در کلیه آزمایش‌ها ابتدا توسط حل کردن دی کرومات پتاسیم در آب، غلظتهای مختلف کروم تهیه شد و به‌کمک حل کردن اسید سولفوریک ۱ نرمال و سود ۱ مولار، pH های مختلف تهیه شد. به‌منظور جداسازی کروم، از راکتور ناپیوسته استفاده شد. به این منظور ۰/۱ گرم پلی‌آنیلین به ۱۰۰ سی سی محلول حاوی کروم به غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۷ اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی به‌مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. به‌منظور بررسی زمان تماس توسط همزن مغناطیسی به‌مدت‌های ۲، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه عمل اختلاط صورت گرفت و به‌منظور بررسی تأثیر pH، محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر کروم +۶ در pH های مختلف از ۱۳-۱ تهیه شد. سپس با عبور دادن محلول کروم از کاغذ صافی، جاذب از محلول جدا شده و غلظت اولیه و نهایی کروم کل توسط دستگاه جذب اتمی و غلظت اولیه و نهایی کروم +۶ توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر محاسبه شد و درصد حذف کروم کل و درصد حذف کروم +۶ از رابطه ۱ محاسبه شد

$$R = \frac{100(C_0 - C_1)}{C_0} \quad (1)$$

که در این رابطه C<sub>0</sub> چگالی اولیه کروم و C<sub>1</sub> چگالی نهایی کروم در محلول است.

<sup>1</sup> Ruotolo

<sup>2</sup> Gubulin

<sup>3</sup> Kumar et al.

<sup>4</sup> Langmuir

<sup>5</sup> Freundlich

<sup>6</sup> Merck

۵-۲- روش بررسی همدماهای جذب سطحی فروندلیچ و لانگمیر به منظور بررسی فرایند جذب سطحی، همدماهای فروندلیچ و لانگمیر به ترتیب به صورت روابط زیر تعریف می شوند

$$X/m = KC_e^{1/n} \quad (2)$$

$$1/x = 1/x_m + 1/(bx_m C_e) \quad (3)$$

به منظور بررسی معادله فروندلیچ معمولاً این معادله به فرم خطی به صورت رابطه زیر بیان می شود

$$\log X/m = \log K + 1/n \log C_e \quad (4)$$

که در این روابط

$C_e$  غلظت یون کروم در فاز مایع بعد از زمان اختلاط بر حسب میلی گرم در لیتر،  $X$  مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم ماده جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم،  $n$  و  $k$  ثوابت فروندلیچ به ترتیب بیانگر شدت و ظرفیت جذب،  $b$  ثابت لانگمیر بیانگر انرژی جذب و  $X_m$  مقدار حداکثر ماده جذب شده به ازای واحد جرم ماده جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم است. به منظور بررسی معادلات همدمای جذب،  $0.1$  گرم از پلی آنیلین به  $100$  سی سی از محلول کروم تهیه شده از غلظتهای مختلف  $50-100$  ppm در pH برابر  $7$  اضافه شد و غلظت نهایی کروم کل بعد از  $30$  دقیقه تعیین شد و به کمک این اعداد، ثوابت معادلات جذب سطحی تعیین گردیدند.

### ۶-۲- روش بررسی بازیابی کروم توسط پلی آنیلین

به منظور بررسی بازیابی کروم کل توسط پلی آنیلین،  $0.1$  گرم پلیمر سنتز شده به  $100$  میلی لیتر محلول حاوی کروم  $6+$  به غلظت  $50$  ppm و pH برابر  $7$  اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی به مدت  $30$  دقیقه عمل اختلاط صورت گرفت. بعد از عمل اختلاط، غلظت نهایی یون کروم در محلول محاسبه شد. سپس پلیمر از محلول کروم توسط کاغذ صافی جدا شده و به ظرف دیگری حاوی  $100$  میلی لیتر سود  $0.2$  مولار انتقال داده شده و به مدت یک ساعت با همان شرایط هم زده شد. همین عمل برای اسید نیتریک  $0.1$  مولار نیز تکرار شد. سپس کروم کل در محلول سود  $0.2$  مولار و اسید نیتریک  $0.1$  مولار تعیین شد و درصد بازیابی کروم از رابطه  $5$  محاسبه شد.

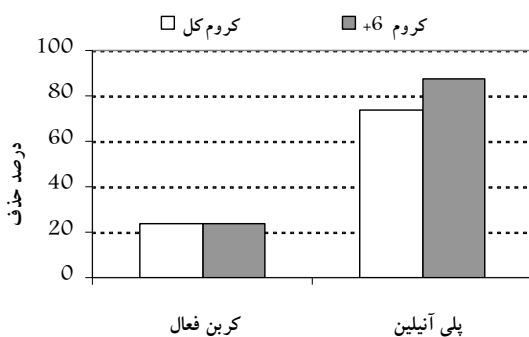
$$R = 100C_t / (C_0 - C_e) \quad (5)$$

که در این رابطه

$C_0$  غلظت اولیه کروم،  $C_e$  غلظت نهایی کروم بعد از جداسازی و  $C_t$  غلظت کروم در محلول سود  $0.2$  مولار و اسید سولفوریک  $0.1$  مولار است.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- جداسازی کروم کل و کروم  $6+$  توسط پلی آنیلین  
منحنی شکل ۲ درصد حذف کروم کل و کروم  $6+$  را برای پلی آنیلین در مقایسه با پودر کربن فعال نشان می دهد. در مورد کربن فعال درصد حذف کروم کل و کروم  $6+$  با هم برابر و مکانیسم جداسازی، جذب سطحی است. درصد حذف کروم توسط پلی آنیلین  $73/6$  یعنی حدود  $3$  برابر پودر کربن فعال بود. در پلی آنیلین درصد حذف کروم کل و کروم  $6+$  با هم متفاوت بود که این قضیه حاکی از وجود کروم  $3+$  در محلول کروم بعد از تماس پلی آنیلین است. با توجه به آنکه در محلول اولیه فقط کروم  $6+$  وجود داشت لذا احتمالاً پلی آنیلین می تواند کروم  $6+$  را ابتدا به کروم  $3+$  احیا کرده و سپس کروم  $3+$  و کروم  $6+$  احیا نشده را جذب کند. تحقیقات قبل نیز بیانگر آن بوده که پلی آنیلین خاصیت احیای کنندگی دارد [۳۴]. جذب سطحی به دلیل وجود سایت های نیتروژن (-NH) در پلی آنیلین است. این نیتروژن به دلیل داشتن الکترون در مدار  $s^2p^3$  می تواند با بار مثبت کروم  $6+$  و کروم  $3+$  پیوندهای ضعیف برقرار کرده و آنها را جذب کند.

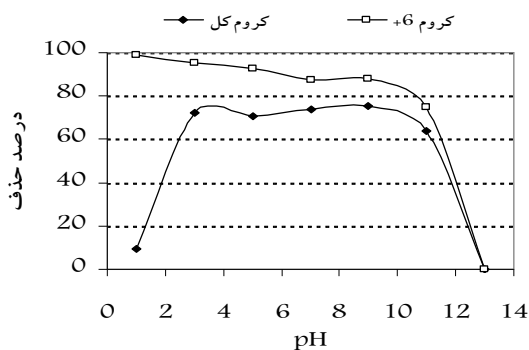


شکل ۲- درصد حذف کروم توسط پلی آنیلین در مقایسه با کربن فعال

### ۳-۲- بررسی زمان تماس

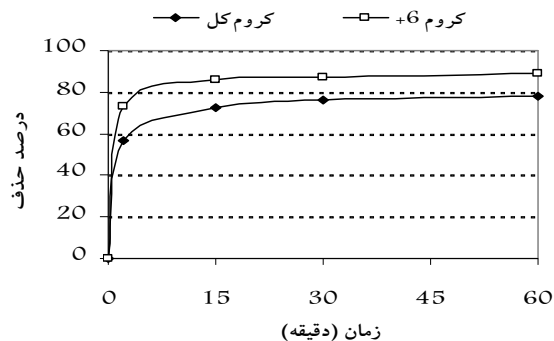
شکل ۳ درصد حذف کروم کل و کروم  $6+$  را در زمان های مختلف نشان می دهد. نتایج حاصله بیانگر آن است که زمان بهینه به منظور جداسازی کروم کل برای پلی آنیلین در حدود  $30$  دقیقه است، هرچند که بخش قابل توجهی از کروم کل در چند دقیقه اول جدا می شود. زمان بهینه حذف کروم  $6+$  در پلی آنیلین در حد  $5$  دقیقه است و این به آن دلیل است که واکنش های احیای کروم  $6+$  سریع تر رخ داده و بخش قابل توجهی از کروم  $6+$  به کروم  $3+$  احیا شده و کروم  $3+$  طی زمانی حدود  $30$  دقیقه جذب پلی آنیلین می شود. هرچه زمان

کروم در pH های مختلف، شکلهای مختلفی به خود می‌گیرد: در pH های زیر ۴ کروم +۶ به شکل  $Cr_2O_7^{2-}$  ظاهر می‌شود، در pH های ۴ تا ۸ بیشتر به شکل  $Cr_2O_7^{2-}$  و  $HCrO_4^-$  ظاهر شده و در pH های بالای ۸، بیشتر به شکل  $CrO_4^{2-}$  ظاهر می‌شود. نتایج حاصل، حاکی از آن است که احتمالاً پلی‌آنیلین بهتر می‌تواند یونهای  $HCrO_4^-$  و  $Cr_2O_7^{2-}$  را جذب کند لذا این پلیمر در pH بین ۳ تا ۹ عملکرد بهتری در جذب کروم دارد. پلی‌آنیلین در pH های پایین عملکرد مطلوب‌تری در حذف کروم +۶ دارد و دلیل آن این است که در محیط‌های اسیدی، عمل احیای کروم بسیار قوی‌تر بوده و علاوه بر جذب کروم +۶ توسط پلی‌آنیلین، بخش قابل توجهی از آن نیز احیا شده و تبدیل به کروم +۳ می‌شود و سپس جذب پلی‌آنیلین می‌گردد. این مشخصه پلی‌آنیلین که در محدوده وسیعی از pH، عملکرد مطلوبی دارد بسیار منحصر به فرد بوده و این امکان را فراهم می‌کند که این جاذب بدون هیچ‌گونه تغییر pH با عملکردی مطلوب مورد استفاده قرار گیرد. این در حالی است که اغلب جاذبها در محدوده بسیار کوچکی از pH، عملکرد مطلوبی دارند و چه بسا با تغییر اندک pH، بازدهی آنها بسیار ناچیز شود. در تحقیقات مشابه، pH مطلوب برای کامپوزیت پلی‌آنیلین و کنف برابر ۳، برای کامپوزیت خاک اره و پلی‌پیرول محدوده وسیع ۱۱-۱، برای خاک اره برابر ۲، برای بنتونیت برابر ۲، برای کربن فعال تهیه شده از پوست نارگیل برابر ۶، برای خاکستر باگاس برابر ۱، برای کربن فعال تهیه شده از ساقه برنج در محدوده ۳-۲ و برای لجن خشک شده فاضلاب برابر ۳ گزارش شده است [۴، ۹، ۱۶-۱۹ و ۲۲].



شکل ۴- منحنی تغییرات درصد حذف کروم با pH برای پلی‌آنیلین

۳-۴- بررسی همدماهای فروندلیچ و لانگمیر در جدول ۱ غلظت نهایی کروم کل بعد از آزمایش‌های جذب سطحی برای غلظتهای اولیه مختلف کروم آمده شده است. در



شکل ۳- منحنی تغییرات درصد حذف کروم در برابر زمان برای پلی‌آنیلین

تعادل جذب کمتر باشد، جاذب عملکرد مطلوب‌تری دارد و هزینه‌های جداسازی کروم کمتر است. پلی‌آنیلین دارای زمان تعادل نسبتاً مطلوبی است. در تحقیقات مشابه، کومار و همکاران برای کامپوزیت پلی‌آنیلین و کنف، زمان تعادل جذب به منظور جداسازی کروم +۶ را بین ۴۰ تا ۱۲۰ دقیقه برای غلظتهای اولیه ۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر بیان داشتند [۲۲]. انصاری و همکاران برای کامپوزیت پلی‌پیرول و خاک اره و خاک اره به تنهایی، زمان تعادل جذب را به ترتیب حدود ۴۵ و ۳۰ دقیقه بیان نمودند [۱۹]. بابل<sup>۱</sup> و کورنیان<sup>۲</sup> برای کربن فعال تهیه شده از پوست نارگیل، زمان تعادل را در حد ۳۰ دقیقه، گوپتا و همکاران<sup>۳</sup> برای خاکستر باگاس زمان تعادل را در حد ۱۵۰ دقیقه، سریواستاوا و همکاران<sup>۴</sup> برای کربن فعال تهیه شده از ساقه برنج زمان تعادل را در حد ۴۵ دقیقه و سلواراج و همکاران<sup>۵</sup> برای لجن خشک شده فاضلاب زمان تعادل را در حد ۹۰ دقیقه گزارش داده اند [۴، ۹، ۱۶ و ۱۷]. برخی جاذبها نیز زمان جذبی کمتر از ۳۰ دقیقه داشته‌اند که از این میان می‌توان به بنتونیت اشاره کرد که توسط خان و همکاران<sup>۶</sup> مورد مطالعه قرار گرفت و برای آن زمان تعادل جذب در حد ۱۰ دقیقه گزارش شده است [۱۸].

### ۳-۳- بررسی تأثیر pH محیط آبی

شکل ۴ درصد حذف کروم کل و کروم +۶ را در pH های مختلف نشان می‌دهد. مطابق نتایج، برای پلی‌آنیلین حداکثر درصد حذف کروم کل در pH بین ۳ تا ۹ رخ داده است. یون

<sup>1</sup> Babel

<sup>2</sup> Kurniawan

<sup>3</sup> Gupta et al.

<sup>4</sup> Srivastava et al.

<sup>5</sup> Selvaraj et al.

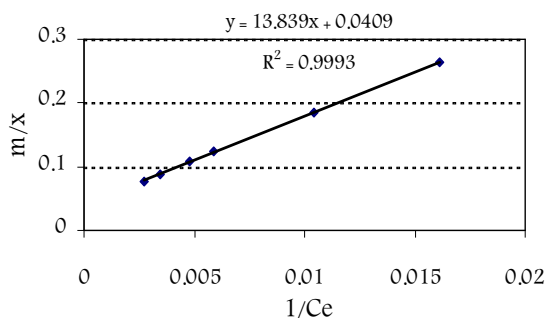
<sup>6</sup> Khan et al.

جدول ۲- ثوابت همدمای لانگمیر و فروندلیچ برای پلی آنیلین

ثابت همدمای	n	K	b	x <sub>m</sub>
جاذب پلی آنیلین	۱/۴۳	۰/۲۲	۰/۰۷	۲۴/۴۴

### ۳-۵- بازیابی کروم توسط پلی آنیلین

نتایج حاصل از آزمایش‌های بازیابی کروم توسط پلی آنیلین حاکی از آن است که پلی آنیلین قابلیت بازیابی و استفاده مجدد دارد. پلی آنیلین می‌تواند در محیط سود ۰/۲ مولار حدود ۳۰ درصد و در محیط اسید نیتریک ۰/۱ مولار بالغ بر ۶۵ درصد کروم جذب شده را به محیط برگردانده و به عبارت بهتر بازیابی کند. در تحقیقات مشابه برای کامپوزیت پلی آنیلین و کنف در حین فرایند بازیابی، ۱۷، ۶۳ و ۸۳ درصد از کروم به ترتیب با مصرف سود ۰/۵، ۱، و ۲ مولار آزاد شده است [۲۲]. برای کامپوزیت پلی پیرول و خاک اره با مصرف سود ۰/۲۵ مولار، مقدار بازیابی برابر ۲۰ درصد گزارش شده است [۱۹]. برای کربن فعال تهیه شده از پوست نارگیل با مصرف سود ۱ مولار، ۴۵ درصد بازیابی کروم گزارش شده است [۹]. برای لجن خشک شده فاضلاب با مصرف سود ۰/۰۲ مولار، مقدار ۸۳ درصد بازیابی کروم گزارش شده است [۴].



شکل ۶- همدمای لانگمیر برای پلی آنیلین

### ۴- نتیجه‌گیری

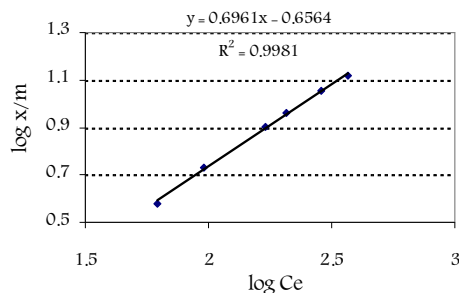
در این پژوهش پلی آنیلین به صورت پودر تهیه شد و به منظور جداسازی و احیای کروم +۶ در محیط آبی استفاده گردید. آزمایش‌ها به صورت راکتور ناپیوسته انجام شدند و پارامترهایی چون زمان تماس پلی آنیلین با محیط آبی، pH محلول کروم و همدمای فروندلیچ و لانگمیر بررسی شدند. با توجه به حضور کروم +۳ بعد از اختلاط پلی آنیلین با

شکل ۵ و ۶ منحنی‌های همدمای فروندلیچ و لانگمیر که بر اساس این نتایج برای پلی آنیلین ترسیم شده‌اند حاکی از آنند که جذب کروم توسط پلی آنیلین با تقریب قابل قبولی از همدمای لانگمیر و فروندلیچ پیروی می‌کند. در جدول ۲ ثوابت همدمای لانگمیر و فروندلیچ برای پلی آنیلین آمده است. برای پلی آنیلین ضرایب n برابر ۱/۴۳ محاسبه شد. از آنجا که اگر ضریب n بزرگ‌تر از ۱ به دست آید عملکرد جاذب در عمل جذب مناسب تعریف می‌شود، لذا عملکرد پلی آنیلین در جذب کروم مناسب است.

حداکثر مقدار جذب کروم به ازای واحد جرم پلی آنیلین برابر ۲۴/۴۴ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. در تحقیقات مشابه، مقدار حداکثر جذب کروم بر حسب میلی‌گرم بر گرم برای کامپوزیت پلی آنیلین و کنف برابر ۶۹/۲، برای کامپوزیت خاک اره و پلی پیرول ۳/۴، برای خاک اره برابر ۲/۹، برای بنتونیت برابر ۰/۵۷، برای کربن فعال تهیه شده از پوست نارگیل برابر ۲/۱۸، برای خاکستر باگاس برابر ۲/۶، برای کربن فعال تهیه شده از ساقه برنج در محدوده ۴/۵۶ و برای لجن خشک شده فاضلاب برابر ۵/۷ گزارش شده است [۴، ۹، ۱۶-۱۹ و ۲۲]. در مقایسه با سایر جاذبها، پلی آنیلین دارای ظرفیت جذب مناسبی است. هرچند ظرفیت جذب پلی آنیلین کمتر از برخی جاذبها مثل کامپوزیت پلی آنیلین و کنف است ولی مشخصات دیگری از قبیل زمان تعادل کمتر و عملکرد مطلوب آن در محدوده وسیع pH، این نقیصه را جبران می‌کند.

جدول ۱- غلظت نهایی کروم (ppm) بعد از اختلاط ۰/۱ گرم پلی آنیلین با ۱۰۰ سی سی محلول کروم در pH برابر ۷

غلظت اولیه (ppm)	۵۰	۴۰	۳۰	۲۵	۱۵	۱۰
غلظت نهایی	۱۳۳/۲	۱۱/۳	۹/۲	۸	۵/۴	۳/۸



شکل ۵- همدمای فروندلیچ برای پلی آنیلین

در ادامه معادلات ریاضی جذب بررسی شدند. نتایج حاکی از آن بود که فرایند جذب مطابقت قابل قبولی با همدماهای لانگمیر و فروندلیچ در جذب کروم دارد. حداکثر مقدار جذب کروم به ازای واحد جرم پلی آنیلین برابر ۲۴/۴۴ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. پلی آنیلین دارای زمان تعادل نسبتاً کم و ظرفیت جذب مطلوبی در مقایسه با سایر جاذبها برای جداسازی کروم است. این جاذب در محدوده وسیعی از pH عملکرد مناسبی دارد و در نتیجه می‌توان از آن به‌منظور تصفیه آب و پسابهای صنعتی حاوی یون کروم بدون نیاز به افزودن مواد اسیدی یا قلیایی استفاده نمود. استفاده از این جاذب می‌تواند تا حد قابل قبولی هزینه‌های جداسازی کروم از آب و فاضلاب را کاهش دهد.

محلول کروم، مکانیسم حذف کروم برای پلی آنیلین ترکیبی از جذب سطحی و احیای کروم بیان شد. پلی آنیلین بخشی از کروم +۶ را احیا کرده و به کروم +۳ تبدیل نموده و سپس کروم +۳ و کروم +۶ احیای نشده را جذب می‌کند. جذب سطحی به دلیل وجود سایت‌های نیتروژن (-NH) در پلی آنیلین صورت می‌گیرد. این نیتروژن به دلیل داشتن الکترون در مدار  $s^2p^3$  می‌تواند با بار مثبت کروم +۶ و کروم +۳ پیوندهای ضعیف برقرار کرده و آنها را جذب کند. برای پلی آنیلین، زمان بهینه حذف کروم کل در حد ۳۰ دقیقه و زمان بهینه حذف کروم +۶ در حد ۵ دقیقه محاسبه شد. پلی آنیلین بیشترین درصد حذف کروم کل را در pH بین ۳ تا ۹ و بیشترین درصد حذف کروم +۶ را در pH های اسیدی داشته است.

## ۵- مراجع

- 1- Harrison, R.M. (1999). *Understanding our environment*, Royal Society Chemistry, Edinburgh, UK.
- 2- Duffus, J. H. (1983). *Environment toxicology (Resources and environmental sciences series)*, Edward Arnold, UK.
- 3- Farazmand, A., Orumieh, H. R., and Tashayaouie, H.R. (2005). "Determination of heavy metals in the effluent plating units of Isfahan Province." *J. of Water and Wastewater*, 55, 69-76. (In Persian)
- 4-Selvaraj, K., Chandramohan, V., and Pattebhi, S. (1997). "Removal of hexavalent chromium using distillery sludge." *Bioresour. Technol.*, 89, 207-211.
- 5- Mozafarian, K., Madaeni, S. S., and Khoshnodie, M. (2007). "Evaluating the performance of reverse osmosis in arsenic removal form water." *J. of Water and Wastewater*, 60, 22-28. (In Persian)
- 6-Tobin, J. M., and Roux, J. C. (1998). "Mucor biosorbent for chromium removal from tanning effluen." *Water Research.*, 32, 1407-1416.
- 7-Kozlowski, A., and Walkoriak, W. (2002). "Removal of chromium (VI) from aqueous solution by polymer inclusion membranes." *Water Research*, 36, 4870-4876.
- 8-Liu, M., Zhang, H., Zhang, X., Deng, U., Liu, W., and Zhan, H. (2001). "Removal and recovery of chromium (III) from aqueous solutions by a spheroidal cellulose adsorbent." *Water Research*, 73, 322-328.
- 9-Babel, S., and Kurniawan, T.A. (2004). "Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan." *Chemosphere*, 54, 951-967.
- 10-Kobyas, M.(2004). "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies." *Biosour. Technol.*, 91, 317-321.
- 11- Ghorabani, F., and Younesi, H. (2009). "Biosorption of cadmium (II) ions by *Saccharomyces Cerevisiae* biomass from aqueous solutions." *J. of Water and Wastewater*, 68, 33-39. (In Persian)
- 12-Shamohammadi, Z., Moazed, H., Jafarzadeh, N., and Haghghat Jou, P. (2008). "Removal of low concentrations of Cadmium from water using improved rise husk." *J. of Water and Wastewater*, 67, 27-33. (In Persian)
- 13- Saeedi, M., Jamshidi, A., Abessi, O., and Bayat, J. (2009). "Removal of dissolved cadmium by adsorption onto walnut and almond shell charcoal: Comparison with granular activated carbon (GAC)." *J. of Water and Wastewater*, 70, 16-22. (In Persian)

- 14- Mosaferi, M., and Mesdaghinia, A. R. (2005). "Removal of arsenic from drinking water using modified activated alumina." *J. of Water and Wastewater*, 55, 2-14. (In Persian)
- 15- Fouladi Fard, R., Azimi, A., and Nabi Bidhendi, Gh. (2008). "Cadmium biosorption in a batch reactor using excess municipal sludge powder." *J. of Water and Wastewater*, 67, 2-8. (In Persian)
- 16- Srivastava, K., Balasubramanian, N., and Ramakhrisna, T. V. (1988). "Studies on chromium removal by rice husk carbon." *Indian J. of Environment Health*, 30, 376-387.
- 17- Gupta, V. K., Morhan, D., Sharms, S., and Park, K. T. (1999). "Removal of chromium from electroplating industry wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste materials." *Environmentalist*, 19, 129-136.
- 18- Khan, S. A., Rehman, R., and Khan, M. A. (1995). "Adsorption of Chromium and Silver on bentonite." *Waste Material*, 15, 271-282.
- 19- Ansari, R., and Khoshbakht, N. (2007). "Application of polypyrrole coated on wood sawdust for removal of Cr (VI) ion from aqueous solution." *Reactive and Functional Polymer*, 67, 367-374.
- 20- Farrell, S. T., and Breslin, C. B. (2004). "Reduction of Cr(VI) at a polyaniline film: Influence of film thickness and oxidation state." *Environmental Science Technology*, 38, 4671-4676.
- 21- Ruotolo, L. A. M., and Gubulin J. C. (2005). "Chromium (VI) reduction using conducting polymer films." *Reactive and Functional Polymer*, 62, 141-151.
- 22- Kumar, P. A., Chakraborty, S., and Ray, M. (2008). "Removal and recovery of Chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber." *J. of Chemical Engineering*, 141, 130-140.
- 23- Kaner, R. B., and MacDiramid, A.G. (1988). "Plastics that conduct electricity." *J. Appl. Polym. Sci.*, 258, 106-111.
- 24- MacDiramid, A.G., Yang, L.S., Huang, W.S., and Humphrey, B.D. (1987). "Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries." *Synth. Met.*, 18, 393-398.
- 25- Wang, J., To, C.O., Zhou, D., and Wallace, G.G. (2005). "Novel electrode substrates for rechargeable lithium/polypyrrole batteries." *J. Power Sources*, 140, 162-167.
- 26- Mirmohseni, A., and Solhjo, R. (2003). "Preparation and characterization of aqueous polyaniline battery using a modified polyaniline electrode." *Eur. Polym.*, 39, 219-223.
- 27- Mirmohseni, A., and Oladegaragoze, A. (2002). "Detection and determination of Cr(VI) in solution using polyaniline modified quartz crystal electrode." *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, 2772-2780.
- 28- Ram, M.K., Yavuz, O., Lahsangah, V., and Aldissi, M. (2005). "CO gas sensing from ultrathin nano-composite conducting polymer film." *Sens. Actuators B Chem.*, 106, 750-757.
- 29- Anderson, M.R., Mattes, B.R., Reiss, H., and Kaner, R.B. (1991). "Conjugated polymer films for gas separations." *Science*, 252, 1412-1414.
- 30- Kuwabata, S., and Martin, C.R. (1994). "Investigation of the Gas-transport properties of polyaniline." *J. Membrane Sci.*, 91, 1-12.
- 31- Armes, S.P., Gottesfeld, S., Beery, J.G., Garzon, F., and Agnew, S.F. (1991). "Conducting polymer-colloidal silica composites." *Polymer*, 32, 2325-2330.
- 32- Ohtani, A., Abe, M., Ezoe, M., Doi, T., Miyata, T., and Miyake, A. (1993). "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.
- 33- Schoch, K.F., Byers, W. A., and Buckley, L. J. (1995). "Deposition and characterization of conducting polymer thin films on insulating substrates." *Synth. Met.*, 72, 13-23.
- 34- Hosseini, S. H., Oskoei, S. H. A., and Entezami A. A. (2005). "Toxic gas and vapour detection by polyaniline gas sensors." *Iranian polymer*, 14, 333-344.