

جداسازی کروم از محیط‌های آبی با استفاده از دو نوع پلی آنیلین

چکیده

در این پژوهش دو نوع پلی آنیلین با استفاده از دو نوع اکسند شامل پتاسیم یدات و آمونیوم پروکسی دی سولفات در حلال اسیدی آبی به روش شیمیایی سنتز شده‌اند و به صورت پودر برای جداسازی و احیای کروم (+۶) در محیط آبی استفاده شده‌اند. آزمایش‌ها به صورت راکتور ناپیوسته انجام شده‌اند و مشخصه‌هایی چون زمان تماس پلیمر با محیط آبی حاوی کروم، pH محلول کروم و همدماهای فروندلیچ و لانگمویر در جذب بررسی شده‌اند. سازوکار حذف کروم برای هر دو نوع پلی آنیلین ترکیبی از جذب سطحی و احیاء کروم بیان شد. پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات عملکرد بهتری در جذب کروم کل و پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی سولفات در جذب و احیای کروم (+۶) دارد. برای هر دو نوع پلی آنیلین تهیه شده زمان بهینه حذف کروم کل در حد ۳۰ دقیقه و زمان بهینه حذف کروم (+۶) در حد ۵ دقیقه محاسبه شد. پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات بیشترین درصد حذف کروم کل را در pH برابر ۳ و پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی سولفات بیشترین درصد حذف کروم کل را در pH برابر ۱۱ از خود نشان داده‌اند. هر دو پلی آنیلین بیشترین درصد حذف (کروم +۶) را در pH های اسیدی و بویژه در pH برابر ۱ داشته‌اند. هر دو نوع پلی آنیلین سنتز شده مطابقت قابل قبولی با همدماهای لانگمویر و فروندلیچ در جذب کروم داشته‌اند. علت تفاوت عملکرد دو نوع پلیمر، تأثیر نوع ماده اکسند بر شکل و مرفولوژی پلیمر و چیدمان و تعداد گروه‌های نیتروژن در پلی آنیلین بیان شد.

کلید واژه

پلی آنیلین، آلودگی محیط زیست، کروم، جذب سطحی، احیاء

سرآغاز

غشا برای جداسازی گازهای مخلوط (Anderson, 1991; Kuwabata, 1994)، محافظت در مقابل خوردگی (Wessling, 1994) و پوشش روی اجسام از قبیل سیلیکا با عنوان پوشش‌های ضدبار ساکن (Armes, 1991; Ohtani, 1995; Schoch, 1995; et al., 1993) استفاده شده است. یکی از رویکردهای جدید به این پلیمر در چند سال اخیر، استفاده از آن برای جذب و بازیابی و احیای کروم (+۶) از آب و فاضلاب بوده است که می‌توان به استفاده از پلی آنیلین جهت احیای کروم (+۶) در آب (Olad, 2007)، استفاده از زنجیره پلی آنیلین بر کنف هندی به منظور جذب و بازیابی کروم +۶ از فاضلاب (Kumar, et al., 2008) و استفاده از فیلم‌های پلی

از زمان پیدایش پلیمرها کاربرد این مواد به عنوان عایق در ذهن تصور می‌شد ولی در سالهای اخیر گروهی جدید از پلیمرها سنتز شده‌اند که رسانای جریان الکتریسته هستند و پلیمرهای رسانا نامیده می‌شوند. یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا "پلی آنیلین" است. این پلیمر به دلیل 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 خازن (Macdiramid, 1987; Kaner, 1988; Wag, et al., 2005) تهیه سنسورهای شیمیایی و الکتروشیمیایی (Mirmohseni, 1987; Mirmohseni, 2002; Ram, 2005)، تهیه

ایفا می‌کند و به کمک آنیلین موجود در محلول احیا می‌شود 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 است که به رنگ سبز است (طرح ج). اگر شرایط اکسایش قوی‌تری استفاده شود پلی آنیلین به شکل پرنیگرانیلین پروتون‌دار شده تبدیل می‌شود که آبی رنگ است (طرح د) و چنانچه پلی آنیلین با باز شست‌وشو داده شود به فرم امردالین پایه تبدیل می‌شود که این فرم نیز به رنگ آبی است (طرح ه). تحقیقات صورت گرفته مبین آن است که شرایط سنتز پلی آنیلین از جمله نوع ماده اکسند، دما، pH و نوع حلالی که آنیلین در آن سنتز می‌شود بر مرفولوژی و رسانایی پلیمر سنتز شده اثر بسزایی دارد (Yong, 1989; Campus, 1999; Jing, 2003) بنابراین به نظر می‌رسد مشخصه‌های ذکر شده بر توانایی جذب و احیای کروم با پلی آنیلین به دلیل تغییر سطح واحد جرم پلیمر و همچنین خواص الکتروشیمیایی آن اثر گذار خواهند بود. در این تحقیق به بررسی تأثیر دو نوع ماده اکسند شامل پتاسیم یدات و آمونیوم پروکسی دی سولفات (آمونیوم پرسولفات) بر توانایی حذف کروم با دو نوع پلی آنیلین پرداخته شده و شرایط مختلف از قبیل میزان زمان تماس بین پلیمر و محلول کروم، pH محلول کروم و همدماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفته است.

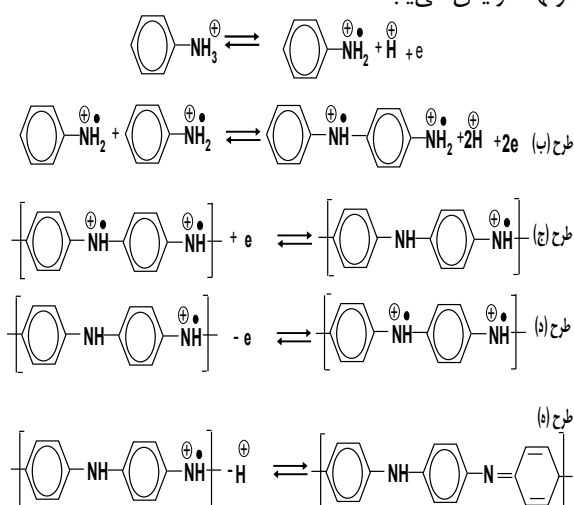
مواد و روش بررسی (مواد)

در این پژوهش همه مواد شیمیایی استفاده شده به دلیل داشتن خلوص زیاد بدون خالص سازی بیشتر مصرف شدند، بجز مونومر آنیلین که قبل از استفاده، تقطیر و در یخچال نگهداری شد. مونومر آنیلین، سولفوریک اسید، پتاسیم یدات، آمونیوم پروکسی دی سولفات، پودر کربن فعال همگی از نوع آزمایشگاهی و از شرکت مرک تهیه شدند. همچنین در تمامی آزمایش‌ها از آب مقطر بدون یون استفاده شد.

دستگاهها

در این پژوهش از ترازوی تجزیه‌ای مدل FR۲۰۰، همزن مغناطیسی مدل MK ۲۰، دستگاه جذب اتمی از شرکت واریان مدل Spectra AA با شعله استیلن-هوا و طول موج ۴۲۹ nm و شکاف روزنه ۰/۵ nm، دستگاه اسپکترو فوتومتر از شرکت واریان مدل Cary 300 با شدت

آنیلین برای احیای کروم (+۶) از آب اشاره کرد (Farrel, 2004; Ruotolo, et al., 2005). پلی آنیلین بیشتر به روشهای شیمیایی، الکتروشیمیایی و کلونیدی به صورت فیلم و پودر سنتز می‌شود. در سنتز شیمیایی پودر پلی آنیلین معمولاً مونومر آنیلین (C₆H₅NH₂) به محلول اسیدی حاوی اکسیدانت اضافه می‌شود و محلول به مدت چند ساعت هم زده می‌شود و پلیمر حاصل با فیلتراسیون جدا شده و پس از شست‌وشو با آب مقطر در دمای محیط خشک شده و مصرف می‌شود (Kaner, 1988). برای سنتز پلی آنیلین می‌توان از ماده‌های اکسند مختلف نظیر پتاسیم یدات و آمونیوم پروکسی دی سولفات (آمونیوم پرسولفات) در حلال‌های آبی و غیر آبی در مجاورت اسیدهای مختلفی مانند اسید سولفوریک استفاده کرد (Yong, 1989). پلی آنیلین به حالت‌های مختلف با رنگهای مختلف قابل تهیه است. مهم‌ترین حالت پلی آنیلین، امردالین پروتون‌دار شده است که به رنگ سبز است. شکل شماره (۱) سازوکار تشکیل پلی آنیلین را نشان می‌دهد. در محلول اسیدی، آنیلین به شکل کاتیون آنیلینیوم موجود است و 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.



شکل شماره (۱): سازوکار تشکیل پلی آنیلین

ماده اکسند نظیر آمونیوم پرسولفات (یا پتاسیم یدات) الکترون دریافت کرده و احیا می‌شوند. زمانی که تمام اکسند موجود در محلول مصرف می‌شود پرنیگرانیلین نقش اکسند را

که در این رابطه C_0 چگالی اولیه کروم و C_e چگالی نهایی کروم در محلول است.

روش تهیه عکس از سطح پلی‌آنیلین‌های سنتز شده

به منظور مقایسه دو نوع پلی‌آنیلین تهیه شده از سطح آنها با میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) عکس، با بزرگنمایی ۸۰۰۰ برابر تهیه و مرفولوژی سطحی این دو پلیمر مقایسه شد. به منظور تهیه عکس SEM از سطح پلیمرها ابتدا فیلم پلیمر تهیه و بعد برای تهیه فیلم پلی‌آنیلین، ۱ گرم پلیمر تهیه شده در ۱۰۰ cc حلال ان متیل پیرولیدون^۲ (NMP) حل کرده و با همزن مغناطیسی کاملاً هم زده شد تا مخلوط یکنواختی حاصل شود. سپس برای تهیه فیلم پلی‌آنیلین مقداری از پلی‌آنیلین تهیه شده روی قطعه شیشه‌ای صاف و تمیز به مساحت 20 cm^2 ریخته و به مدت ۴ ساعت در گرمخانه با دمای حدود 70°C گذاشته تا کاملاً فیلم خشک شود. بعد از خشک شدن کامل فیلم، شیشه به مدت ۵ دقیقه در آب غوطه ور شده و فیلم از شیشه جدا شد. فیلم تهیه شده چندین بار با آب مقطر شسته شد تا حلال NMP پاک شود. سپس از فیلم پلیمری به دست آمده عکس تهیه شد.

نتایج و بحث

جداسازی کروم کل و کروم (+۶) با پلی‌آنیلین‌های سنتز شده با

استفاده از اکسند ه‌ای مختلف

شکل شماره (۲) درصد حذف کروم کل و کروم (+۶) را برای دو نوع مختلف پلی‌آنیلین تهیه شده با استفاده از اکسند ه‌های مختلف در مقایسه با پودر کربن فعال نشان می‌دهد. به منظور بررسی این دو نوع پلیمر و مقایسه با کربن فعال در هر سه آزمایش، مقدار جاذب مصرفی 0.1 g و زمان تماس 30 min و pH برابر ۷ انتخاب شد. در مورد کربن فعال درصد حذف کروم کل و کروم (+۶) با هم برابر است و مکانیزم جدا سازی جذب سطحی است. سازوکار حذف کروم توسط پلی‌آنیلین‌ها ترکیبی از جذب سطحی و احیا کروم (+۶) است. کروم خاصیت احیا کنندگی دارد و می‌تواند با کروم (+۶) که اکسید کننده قوی است واکنش داده و آن را به کروم +۳ احیا کند و پدیدار شدن یون کروم (+۳) در محلول بعد از تماس با پلی‌آنیلین‌ها هم مؤید پدیده احیای کروم است. با توجه به آن که محلول کروم از انحلال دی‌کرومات پتاسیم در آب ایجاد شده است بسته به pH محیط، کروم (+۶) در محلول

بهینه جذب کروم شش ظرفیتی در طول موج 370 nm و میکروسکوپ الکترون پویشی (Scan Electron Microscope) مدل LEO 440i استفاده شده است.

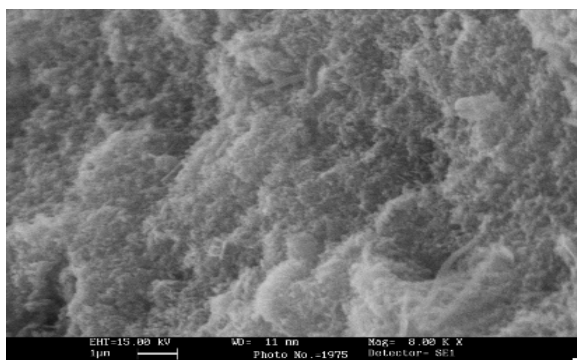
روش تهیه پلی‌آنیلین

برای تهیه شیمیایی پلی‌آنیلین از پتاسیم یدات KIO_3 و آمونیوم پروکسی دی سولفات $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ به عنوان اکسند ه و برای تهیه محلول اسیدی از سولفوریک اسید 1 M در آب مقطر استفاده شده است. به این منظور ابتدا 200 cc محلول اسیدی 1 M تهیه کرده، سپس $1/6 \text{ g}$ اکسند ه (0.37 M) به محلول اسیدی افزوده، به وسیله همزن مغناطیسی همزده می‌شود تا محلول یکنواختی به دست آید. پس از حل شدن کامل اکسند ه، 2 cc مونومر آنیلین خالص (0.107 M) که سه مرتبه تقطیر شده، به محلول تزریق و به مدت ۵ ساعت در دمای محیط با همزن مغناطیسی همزده می‌شود. چند دقیقه پس از تزریق مونومر، محلول تغییر رنگ داده، سبز رنگ می‌شود و با گذشت زمان رنگ محلول تیره‌تر می‌شود که این تغییر رنگ نشانه تشکیل پلیمر و پیشرفت واکنش است. پس از گذشت ۵ ساعت از واکنش پلیمر شدن، پلیمر تشکیل شده با کاغذ صافی از محلول جدا شده و پس از چند مرتبه شست‌وشو با آب مقطر، در دمای محیط خشک شده و به صورت پودر برای جداسازی کروم مصرف شده است.

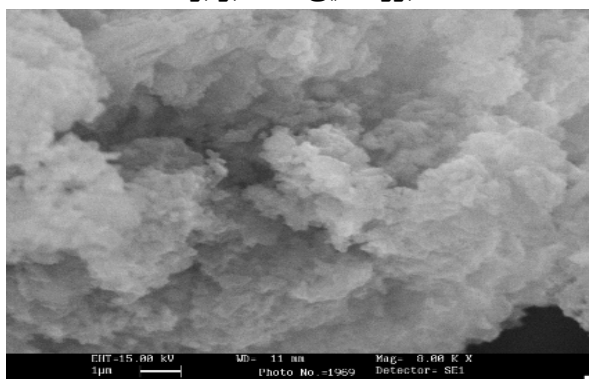
روش جداسازی کروم با پلیمرها

ابتدا با حل کردن دی‌کرومات پتاسیم در آب غلظت‌های مختلف کروم تهیه شده و به کمک حل کردن اسید سولفوریک 1 N و سود 1 M ، pH های مختلف تهیه شده است. جهت جداسازی کروم، از راکتور ناپیوسته استفاده شده است. به این منظور غلظت‌های مختلف پلیمر به 100 cc محلول حاوی کروم اضافه شده و با همزن مغناطیسی به مدت معین هم زده شده است. سپس با عبور دادن محلول از کاغذ صافی، جاذب از محلول جدا شده و غلظت اولیه و نهایی کروم کل با 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.

$$R=100 \times (C_0 - C_e) / C_0 \quad (1)$$



شکل شماره (۳): عکس SEM تهیه شده از سطح پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات با بزرگنمایی ۸۰۰۰ برابر

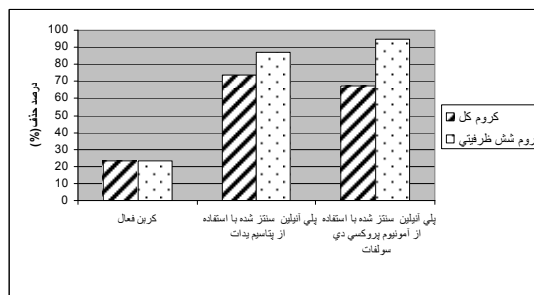


شکل شماره (۴): عکس SEM تهیه شده از سطح پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی سولفات با بزرگنمایی ۸۰۰۰ برابر

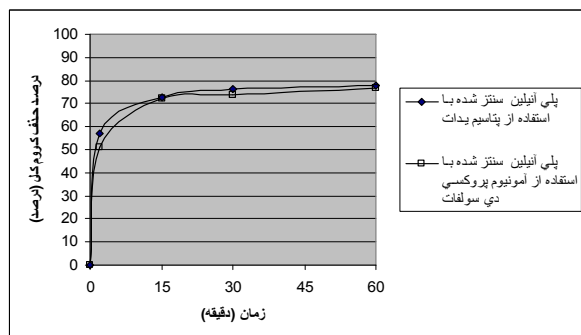
بررسی زمان تماس

به منظور بررسی زمان تماس ۱/۰ گرم پلیمر سنتز شده به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی کروم (+۶) به غلظت ۵۰ ppm و $Ph = 7.7$ اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۲، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه عمل اختلاط صورت گرفت، سپس پلیمر از محلول کروم جدا شد و غلظت اولیه و نهایی کروم کل و کروم (+۶) در محلول اندازه‌گیری شد و از معادله (۱) درصد حذف کروم کل و کروم (+۶) و در زمان‌های مختلف محاسبه شد و در شکل‌های (۵ و ۶) آمده است. نتایج حاصل مبین آن است که زمان بهینه برای جداسازی کروم کل برای هر دو نوع پلی آنیلین در حدود ۳۰ دقیقه است هرچند که بخش چشمگیری از کروم کل در چند دقیقه اول جدا شده است. زمان بهینه برای حذف کروم (+۶) در هر دو نوع پلی آنیلین در حد ۵ دقیقه است و این به دلیل این است که واکنش‌های احیا و جذب سطحی کروم (+۶) سریع‌تر رخ داده و کروم (+۶)

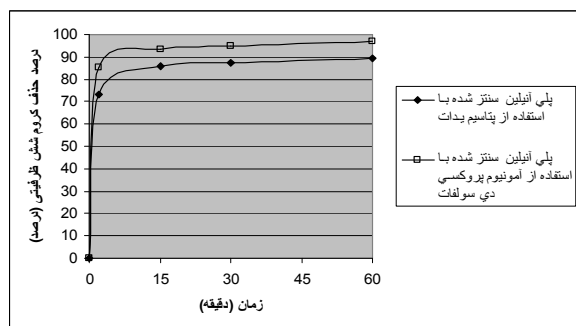
به فرم‌های آنیونی CrO_4^{2-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، $HCrO_4^-$ درمی‌آید. گروه‌های نیتروژن با بار مثبت در پلی آنیلین می‌تواند جذب‌کننده آنیون‌های کروم (+۶) در محلول به سازوکار جذب سطحی الکترواستاتیکی باشند. با احیای کروم (+۶) به کروم (+۳) سازوکار جذب الکترواستاتیکی از بین می‌رود، زیرا کروم (+۳) به شکل کاتیونی در محلول ظاهر می‌شود. در این حالت نیز با توجه به آن که نیتروژن موجود در پلی آنیلین متعلق به ستون پنجم جدول تناوبی است در آخرین اربیتال خود الکترون آزاد دارد. این الکترون‌ها می‌توانند تا حد ناچیزی یون‌های کروم (+۳) را جذب کنند و کمی جذب کروم (+۳) نیز رخ بدهد. نتایج حاصل مبین آن است که پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از ماده اکسند آمونیوم پروکسی دی سولفات عملکرد مطلوب‌تری در حذف کروم (+۶) و پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از ماده اکسند پتاسیم یدات عملکرد بهتری در حذف کروم کل را داشته و هر دو پلیمر درصد حذفی حدود سه برابر کربن فعال را در شرایط مشابه دارند. شکل‌های شماره (۳ و ۴) عکس SEM تهیه شده از سطح دو پلی آنیلین تهیه شده با دو ماده اکسند مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل‌ها پیداست پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات، دارای سطح یکنواخت‌تر با خلل و فرج بسیار ریز در سطح خود است، در حالی که پلی آنیلین تهیه شده توسط آمونیوم پرسولفات دارای سطحی ناهموار و با خلل و فرج بزرگ‌تر است. این تغییر مورفولوژی سطحی در دو نوع پلیمر باعث می‌شود که سطح مخصوص دو نوع پلیمر تغییر کند و تعداد و چیدمان گروه‌های نیتروژن نیز دگرگون شده و در نتیجه خواص احیا کنندگی و جذب سطحی این دو پلی آنیلین با هم متفاوت باشد.



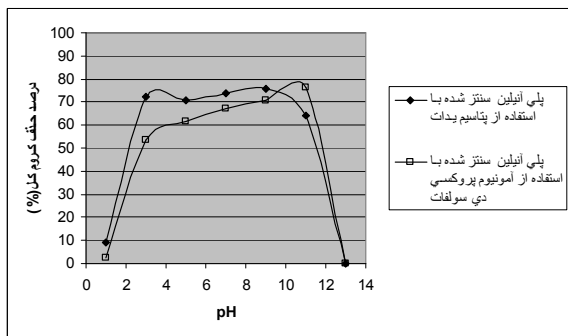
شکل شماره (۲): درصد حذف کروم کل و کروم +۶ با پلی آنیلین‌های سنتز شده با اکسند‌های مختلف در مقایسه با کربن فعال



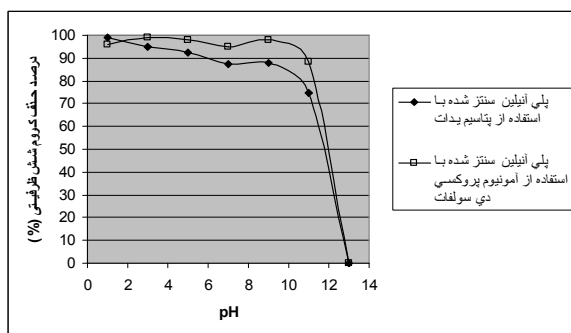
شکل شماره (۵): منحنی تغییرات درصد حذف کروم کل در برابر زمان برای دو نوع پلی‌آنیلین



شکل شماره (۶): منحنی تغییرات درصد حذف کروم کل +۶ در برابر زمان برای دو نوع پلی‌آنیلین سنتز شده



شکل شماره (۷): بررسی اثر pH بر درصد حذف کروم کل برای دو نوع پلی‌آنیلین سنتز شده



شکل شماره (۸): بررسی اثر pH بر درصد حذف کروم کل +۶ برای دو نوع پلی‌آنیلین سنتز شده

جذب و یا به به کروم (+۳) احیا شده و کروم (+۳) احیا شده طی زمانی حدود ۳۰ دقیقه به آرامی جذب دو نوع پلی‌آنیلین می‌شود.

بررسی تأثیر pH محیط آبی

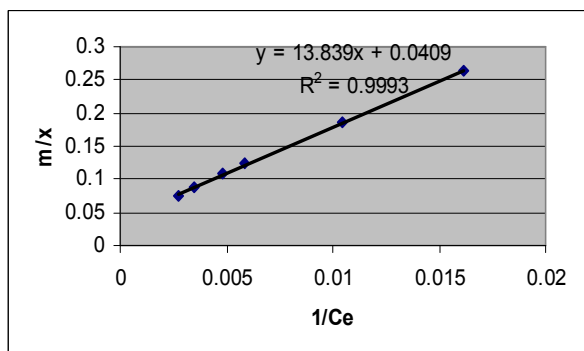
به منظور بررسی تأثیر pH، ۰/۱ گرم از دو نوع پلی‌آنیلین تهیه شده به ۱۰۰ میلی لیتر محلول 50ppm کروم +۶ تهیه شده در pH های مختلف از ۱-۱۳، اضافه شده و بعد از ۳۰ دقیقه اختلاط غلظت کروم کل و کروم (+۶) محاسبه شده و نتایج در منحنی‌های شکل‌های شماره (۷) و (۸) نشان داده شده است.

همان‌طور که از نتایج پیداست برای پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات حداکثر درصد حذف کروم کل در pH=۳ رخ داده و در pH=۵ کمی درصد حذف کروم کل کم شده و دوباره تا pH=۹ افزایش یافته و سپس حالت نزولی به خود گرفته و در pH=۱۳ درصد حذف کروم کل برابر صفر شده است.

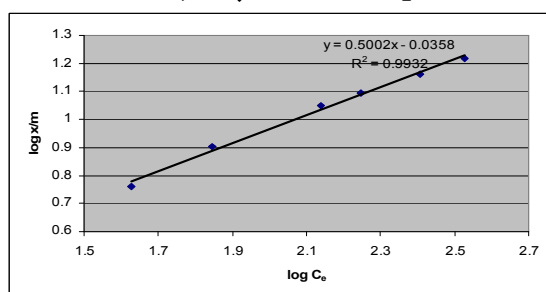
برای پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی سولفات در صد حذف کروم کل در pH=۱۱ به حد اکثر خود رسیده و برای هر دو حالت اسیدی‌تر و بازی‌تر این مقدار کاهش می‌یابد. دلیل این تغییرات درصد حذف کروم کل با H به این موضوع پرداخته است که یون کروم در pH های مختلف شکل‌های مختلفی به خود می‌گیرد در pH های زیر ۴ کروم +۶ به شکل $Cr_2O_7^{2-}$ ظاهر شده در pH های ۴-۸ بیشتر به فرمهای CrO_4^{2-} و $HCrO_4^-$ ظاهر شده و در pH های بالای ۸ بیشتر به فرم CrO_4^{2-} ظاهر می‌شود.

نتایج حاصل حاکی از آن است که پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات بهتر می‌تواند یون $Cr_2O_7^{2-}$ را جذب کند و پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی سولفات می‌تواند یون CrO_4^{2-} را جذب کند بنابراین این دو پلیمر در این pH ها عملکرد بهتری در جذب کروم داشته‌اند.

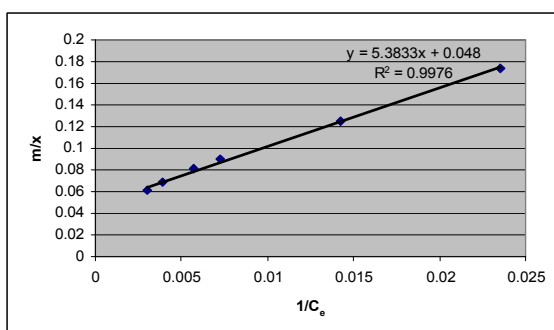
هر دو نوع پلی‌آنیلین تهیه شده به منظور حذف کروم +۶ در pH های پایین عملکرد مطلوب‌تری دارند و به این علت که در محیط‌های اسیدی عمل احیای کروم بسیار قوی‌تر بوده و علاوه بر جذب کروم (+۶) توسط پلی‌آنیلین، بخشی از آن نیز احیاء شده و تبدیل به کروم (+۳) و سپس جذب پلی‌آنیلین می‌شود



شکل شماره (۱۰): همدمای لانگمویر برای پلی آنیلین سنتز شده با استفاده پتاسیم یدات



شکل شماره (۱۱): همدمای فروندلیچ برای پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی سولفات



شکل شماره (۱۲): همدمای لانگمویر برای پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی سولفات

بازیابی کروم کل توسط دو نوع پلی آنیلین

به منظور بررسی بازیابی کروم کل توسط دو نوع پلی آنیلین، ۰/۱ گرم پلیمر سنتز شده به ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی کروم +۶ به غلظت ۵۰ ppm و pH=۷ اضافه شده و با همزن مغناطیسی به مدت‌های ۳۰ دقیقه عمل اختلاط صورت گرفت. بعد از عمل اختلاط غلظت نهایی یون کروم در محلول محاسبه شد. سپس پلیمر از محلول کروم با کاغذ صافی جدا شده و به ظرف دیگری حاوی ۱۰۰ میلی لیتر سود ۰/۲ مولار

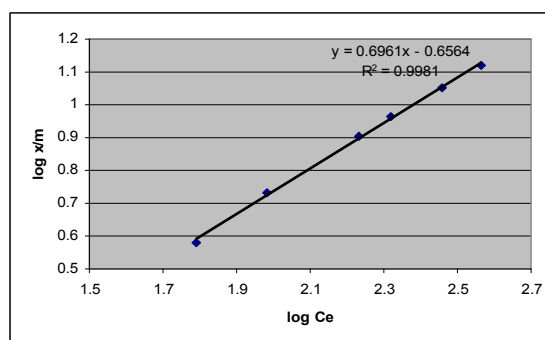
بررسی همدمای فروندلیچ و لانگمویر

به منظور بررسی فرایند جذب سطحی، همدمای فروندلیچ و لانگمویر مطرح هستند که به ترتیب به شکل معادلات $X/m = KC_e^{1/n}$ و $1/X = 1/X_m + 1/b$ بیان می‌شوند. فرم خطی معادله فروندلیچ به شکل $\log X/m = \log K + 1/n \log C_e$ بیان می‌شود که C_e غلظت یون کروم در فاز مایع بعد از زمان اختلاط (mg/l)، X مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم ماده جاذب (mg/g)، k و n ثوابت فروندلیچ است. b ثابت لانگمویر و X_m مقدار حداکثر ماده جذب شده به ازای واحد جرم ماده جاذب است (mg/g).

به منظور بررسی معادلات همدمای جذب ۰/۱ گرم از دو نوع پلی آنیلین به ۱۰۰ سی سی از محلول کروم تهیه شده از غلظت‌های ۱۰ تا ۵۰ ppm در pH=۷ اضافه شده و غلظت نهایی کروم کل بعد از ۳۰ دقیقه تعیین شد که در جدول شماره (۱) بیان شده است. منحنی‌های همدمای ترسیم شده برای دو نوع پلیمر سنتز شده در شکل‌های شماره (۹-۱۲) به نمایش گذاشته شده است.

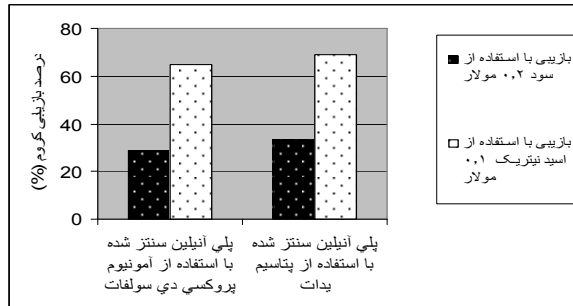
نتایج به دست آمده حاکی از آن است که هر دو نوع پلی آنیلین با تقریب قابل قبولی از همدمای لانگمویر و فروندلیچ پیروی می‌کند.

در جدول شماره (۲) ثوابت همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای دو نوع پلی آنیلین نشان داده شده است. ضرایب k و n برای پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی سولفات بیشتر از پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات است ولی ضریب X_m در پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات بیشتر است.



شکل شماره (۹): همدمای فروندلیچ برای پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات

برگردانده و به عبارت بهتر بازیابی کرده‌اند که در این میان عملکرد پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات کمی بهتر است.



شکل شماره (۱۳): درصد بازیابی کروم کل برای دو نوع پلی‌آنیلین با استفاده از سود ۰٫۲ مولار و اسید نیتریک ۰٫۱ مولار

انتقال داده شده و به مدت یک ساعت با همان شرایط هم زده شد. (همین عمل برای اسید نیتریک ۰٫۱ مولار نیز تکرار شد). سپس کروم کل در محلول سود ۰٫۲ مولار و اسید نیتریک ۰٫۱ مولار تعیین و درصد بازیابی کروم از فرمول ۲ محاسبه شد.

$$R=100 \times C_t / (C_0 - C_e) \quad (2)$$

که در این رابطه C_0 غلظت اولیه کروم و C_e غلظت نهایی کروم بعد از جدا سازی و C_t غلظت کروم در محلول سود ۰٫۲ مولار و اسید سولفوریک ۰٫۱ مولار است. شکل شماره (۱۳) بازیابی کروم کل را برای دو نوع پلی‌آنیلین با استفاده از سود ۰٫۲ مولار و اسید نیتریک ۰٫۱ مولار نشان می‌دهد. نتایج حاصل مبین آن است که هر دو نوع پلی‌آنیلین در محیط سود حدود ۳۰ درصد و در محیط اسید نیتریک بالغ بر ۶۵ درصد کروم جذب شده را به محیط

جدول شماره (۱): غلظت نهایی کروم (ppm) بعد از اختلاط ۰٫۱ گرم پلی‌آنیلین به ۱۰۰ CC از محلول کروم در pH=7

غلظت اولیه (ppm)	۱۰	۱۵	۲۵	۳۰	۴۰	۵۰
پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات	۳/۸	۵/۴	۸	۹/۲	۱۱/۳	۱۳/۲
پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی‌سولفات	۶/۱	۸	۱۱/۲	۱۲/۴	۱۴/۵۶	۱۶/۴

جدول شماره (۲): ثوابت همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای دو نوع پلی‌آنیلین

جاذب	n	k	b	x_m
پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات	۱/۴۳	۰/۲۲	۰/۰۷	۲۴/۴۴
پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی‌سولفات	۲	۰/۹۲	۰/۱۹	۲۰/۸۳

نتیجه گیری

پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از آمونیوم پروکسی دی‌سولفات بیشترین درصد حذف کروم کل را در pH= ۱۱ از خود نشان داده‌اند. هر دو پلی‌آنیلین بیشترین درصد حذف کروم (+۶) را در pHهای اسیدی و بویژه در pH= ۱ داشته‌اند. هر دو نوع پلی‌آنیلین سنتز شده مطابقت قابل قبولی با همدمای لانگمویر و فروندلیچ در حذف کروم داشته‌اند. علت تفاوت عملکرد دو نوع پلیمر، تأثیر نوع ماده اکسند بر شکل و مرفولوژی پلیمر و چیدمان و تعداد گروههای نیتروژن در پلی‌آنیلین بیان شد.

یادداشت

1- Scan Electron Microscope (SEM)

2-N-Methyl Pyrrolidone (NMP)

در این پژوهش دو نوع پلی‌آنیلین با استفاده از دو نوع اکسند شامل پتاسیم یدات و آمونیوم پروکسی دی‌سولفات سنتز شده‌اند و به صورت پودر برای جداسازی و احیاء کروم +۶ استفاده شده‌اند. مکانیزم حذف کروم برای هر دو نوع پلی‌آنیلین ترکیبی از جذب و احیای کروم بیان شد. پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات عملکرد بهتری در حذف کروم کل و پلی‌آنیلین سنتز شده، با استفاده از آمونیوم پروکسی دی‌سولفات در حذف و احیای کروم +۶ دارد. برای هر دو نوع پلی‌آنیلین تهیه شده زمان بهینه حذف کروم کل در حد ۳۰ دقیقه و زمان بهینه حذف کروم +۶ در حد ۵ دقیقه محاسبه شد. پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از پتاسیم یدات بیشترین درصد حذف کروم کل را در pH= ۳ و

منابع مورد استفاده

- Anderson, M.R., et al. 1991. Conjugated Polymer Films for Gas Separations, *Science*, 252, 1412- 1414.
- Armes, S.P., et al. 1991. Conducting Polymer-Colloidal Silica Composites, *Polymer*, 32, 2325-2330.
- Campus, T.L.A. 1999. Chemical synthesis of polyaniline using sulphanic acid as dopant agents into the reduction medium, *Surface and Coating Technology*, 122, 3-5.
- Farrell, S.T., C.B., Breslin. 2004. Reduction of Cr(VI) at a polyaniline film: influence of film thickness and oxidation state, *Environ. Sci. Technol.* 38, 4671–4676.
- Jing, L. 2003. Micromorphology and electrical property of the HCL-doped and DBSA-doped polyanilines, *Synthetic Metals*, 102, 15-25.
- Kaner, R.B., A.G., MacDiarmid. 1988. Plastics that Conduct Electricity, *Sci. Am.*, 258, 106-111.
- MacDiarmid, A.G., et al. 1987. Polyaniline: Electrochemistry and Application to Rechargeable Batteries. *Synth. Met.*, 18, 393-398.
- Kumar, P.A., S., Chakraborty, M., Ray. 2008. Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber, *Chemical Engineering Journal* 141, 130–140.
- Kuwabata, S. and C.R., Martin. 1994. Investigation of the Gas-transport Properties of Polyaniline, *J. Membrane Sci.*, 91, 1-12.
- Mirmohseni, A., A., Oladegaragoze. 2002. Detection and determination of Cr(VI) in solution using polyaniline modified quartz crystal electrode, *J. Appl. Polym. Sci.* 85, 2772–2780.
- Mirmohseni, A., R., Solhjo. 2003. Preparation and characterization of aqueous polyaniline battery using a modified polyaniline electrode, *Eur. Polym. J.* 39, 219–223.
- Ohtani, A., et al. 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.
- Olad, A., R., Nabavi. 2007. Application of polyaniline for the reduction of toxic Cr(VI) in water, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 845–851.
- Ram, M.K., et al. 2005. CO gas sensing from ultrathin nano-composite conducting polymer film, *Sens. Actuators B Chem.* 106, 750–757.
- Ruotolo, L.A.M., J.C., Gubulin. 2005. Chromium (VI) reduction using conducting polymer films, *React. Funct. Polym.* 62, 141–151.
- Schoch, K.F., W.A., Byers and L.J., Buckley. 1995. Deposition and Characterization of Conducting Polymer Thin Films on Insulating Substrates, *Synth. Met.*, 72, 13-23.
- Wang, J., et al. 2005. Novel electrode substrates for rechargeable lithium/polypyrrole batteries, *J. Power Sources* 140, 162–167.
- Wessling, B. 1944. Passivation of Metals by Coating with Polyaniline: Corrosion Potential Shift and Morphological Changes, *Adv. Mater.* 6, 226-228.
- Yong, C. 1989. Influence of chemical polymerization condition on the properties of polyaniline, *Polymer*, 30, 2305-2311.