

# بررسی پارامترهای جذب و بازیابی کروم (+۶) از محلول آبی توسط جاذب پلی‌آنیلین - کربن فعال

سوده هشت و چهار\* (دانشجوی کارشناسی ارشد)

حمزه اخلاق‌پسند (دانشجوی کارشناسی ارشد)

سید مهدی بروقی (استاد)

دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

مهندسی عمران شریف، بهار ۱۳۹۵ (ص. ۷۵-۶۹)  
دوری ۲ - ۳۲، شماره ۱/۱، ص. ۷۵-۶۹

در این مطالعه از یک پلیمر رسانا به نام پلی‌آنیلین که بر روی سطح کربن فعال سنتز شده است، به‌عنوان یک جاذب برای حذف کروم (+۶) از محلول‌های آبی استفاده شده است. آزمایش‌ها در حالت ناپیوسته با متغیرهایی از قبیل: مقدار غلظت اولیه کروم (+۶)، مقدار جاذب، زمان تعادل جذب، مقدار pH اولیه محلول، و دما انجام شده است. زمان تعادل جذب برابر ۴۵ دقیقه به‌دست آمده است، ولی برای حصول اطمینان، زمان جذب در آزمایش‌ها ۱ ساعت منظور شده است. بیشینه‌ی جذب کروم (+۶) برای رساندن محلول اولیه با غلظت (ppm) ۱۵ به زیر (ppm) ۲ در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، با pH اولیه محلول کوچک‌تر از ۵ توسط (g/lit) ۱۰ جاذب پلی‌آنیلین - کربن فعال حاصل شده است. عملیات بازیابی نیز توسط نیتریک اسید و سود انجام شده است، که از طریق نیتریک اسید ۲ M، ۸۳٪ بازیابی کروم (+۶) به‌دست آمده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده‌ی جاذب پلی‌آنیلین - کربن فعال می‌تواند به‌طور مؤثر برای حذف کروم از پساب مورد استفاده قرار گیرد.

se.hr66@gmail.com,  
akhlaghpasand.h@gmail.com  
mborghei@sharif.edu

واژگان کلیدی: پلی‌آنیلین، کربن فعال، فلز سنگین، جذب، بازیابی.

## ۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های مختلفی به منظور یافتن یک جاذب مناسب انجام شده است، می‌توان به جلبک‌های خشک‌شده، جاذب‌های سلولزی، کربن فعال ساخته‌شده از پوسته‌ی نارگیل، پوست فندق و یا پوست گردو و بادام، خاکستر باگاس، بیو مس ساکارومایسس سرویسیه، بتونیت و کامپوزیت‌های پلیمری اشاره کرد.<sup>[۱-۲۳]</sup>

حذف یون فلزات خطرناک از طریق پلیمرهای جاذب، اهمیت بالایی از دیدگاه محیط‌زیستی دارد. پلی‌آنیلین یکی از پلیمرهای رساناست، که در سال‌های اخیر به علت انتخاب‌پذیری خوب، راندمان جذب بالا، سهل‌الوصولی و قیمت مناسب مورد توجه قرار گرفته است.<sup>[۹]</sup> با توجه به اینکه پساب خروجی صنایع مختلف شامل فلزات گوناگونی هستند، انتخاب‌پذیری پلیمرهای جاذب در جذب فلزات، اهمیت ویژه‌ی دارد. پلی‌آنیلین در تهیه‌ی حسگرهای شیمیایی، غشاهای جداسازی، و پوشش‌های ضد خوردگی نیز به‌کار می‌رود.<sup>[۲۴-۲۸]</sup>

در پژوهشی در سال ۲۰۰۷، جداسازی کروم از فاضلاب با استفاده از ترکیب زنجیره‌ی کوتاه پلی‌آنیلین روی فیبر کف همدی انجام شد.<sup>[۲۹]</sup> برخی پژوهشگران نیز در سال ۲۰۰۴ به بررسی احیای کروم (+۶) توسط فیلم پلی‌آنیلین پرداخته و بیان کرده‌اند که فیلم پلی‌آنیلین عملکرد مناسبی برای جذب کروم دارد.<sup>[۳۱]</sup> همچنین در پژوهش دیگری (۲۰۰۵) از پلی‌آنیلین برای جداسازی جیوه‌ی غیرآلی ( $Hg^{2+}$ ) و متیل جیوه ( $CH_3Hg^+$ ) از آب‌های مختلف (زمین،

فلزات سنگین همچون سرب، نیکل و به خصوص کروم از آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شوند.<sup>[۱]</sup> این مواد به شدت سمی و خطرناک هستند و در غلظت‌های پایین هم برای انسان و موجودات زنده باعث بروز بیماری و مشکلات بسیاری می‌شوند.<sup>[۲]</sup> بنابراین طبیعی است که مطالعاتی راجع به روش‌های حذف آنها صورت پذیرفته است.

کروم به گروه فلزات سنگین و سمی تعلق دارد. کروم به‌طور طبیعی در آب وجود ندارد و از طریق آلودگی‌های صنعتی حاصل از پساب کارگاه‌های آبکاری، دباغی، تولید لنت ترمز اتومبیل و رنگ‌سازی وارد جریان آب می‌شود.<sup>[۳]</sup> فرم ۶ ظرفیتی کروم برای انسان یک سرطان‌زای قطعی قلمداد می‌شود، همچنین مشکلات دیگری را نیز به‌وجود می‌آورد.<sup>[۵]</sup> مثلاً حذف کروم از ماهیچه‌ها با سرعت کمی صورت می‌گیرد (در کبک تا ۳ ماه باقی می‌ماند).<sup>[۶]</sup>

یکی از روش‌های متداول حذف کروم، رسوب شیمیایی آن است که موجب ایجاد حجم پسماند زیادی در هنگام حذف کروم می‌شود.<sup>[۷]</sup> روش‌های دیگری مانند: تبادل یون، استخراج با حلال، اسمز معکوس و روش‌های بیولوژیکی نیز برای حذف کروم به‌کار رفته‌اند.<sup>[۸]</sup> جذب سطحی یکی دیگر از روش‌های مؤثر با معایب بسیار کمی نسبت به روش‌های دیگر است.<sup>[۹]</sup>

\* نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۸/۵، اصلاحیه ۱۳۹۳/۴/۲۲، پذیرش ۱۳۹۳/۵/۱۸.

### ۳.۲. تهیه محلول دی کرومات

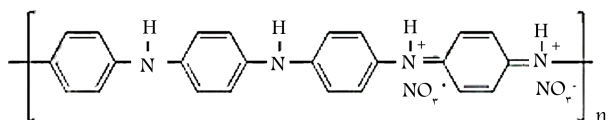
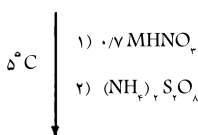
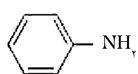
ابتدا یک محلول کروم (+۶) با غلظت (ppm) ۱۰۰ آماده شده است، که از حل کردن مقدار ۰/۲۸۲۷ گرم نمک پتاسیم دی کرومات در ۱ لیتر آب مقطر تهیه شده است. برای انجام آزمایش از طریق رقیق سازی، محلول های لازم آماده و برای تنظیم pH محلول نیز از سود ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار استفاده شده است. برای محلول کروم با غلظت (ppm) ۱۵، pH محلول برابر با ۵ بوده است.

### ۴.۲. مطالعات عملیات ناپیوسته

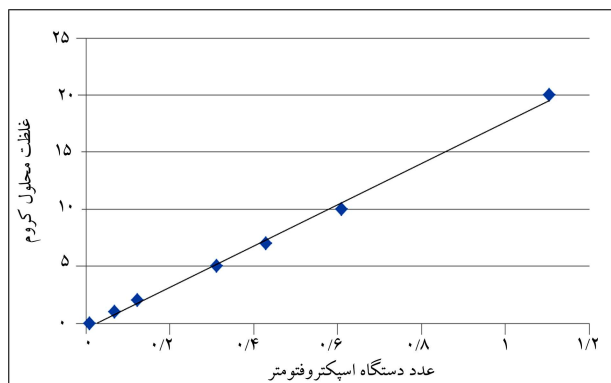
آزمایش ها به صورت ناپیوسته و به وسیله ی همزن در دور (rpm) ۱۶۰ با میزان ۰/۲ گرم جذب پلی آنیلین - کربن فعال در ۲۰ ml محلول کروم در زمان های مختلف ۱۰ تا ۷۰ دقیقه در pH های مختلف (۲ تا ۱۰) و در دماهای متفاوت (۱۲ تا ۵۰ درجه ی سلسیوس) انجام و میزان کروم موجود در محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-visible اندازه گیری شده است. برای این منظور در طول موج ۳۵۰ نانومتر، منحنی کالیبراسیون بوسیله ی محلول های استاندارد کروم (+۶) به دست آمده است (شکل ۲). سپس با توجه به یون کروم (+۶) باقیمانده در محلول، درصد میزان جذب توسط جذب محاسبه شده است:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

با توجه به منحنی کالیبراسیون و خطای دستگاه اسپکتروفوتومتر، خطای محاسبات مربوط به غلظت های کروم (+۶) تقریباً برابر با (ppm) ۰/۲ است.



شکل ۱. نحوه سنتز پلی آنیلین با استفاده از آمونیوم پر سولفات و نیتریک اسید.



شکل ۲. منحنی کالیبراسیون کروم (+۶).

دریاچه، و دریا) استفاده کرده اند.<sup>[۳۰]</sup> در ایران نیز مطالعاتی صورت گرفته است، که می توان به حذف آرسنیک توسط پلیمر پلی آنیلین در سال ۲۰۱۱ اشاره کرد.<sup>[۳۱]</sup>

از آنجایی که در پژوهش های پیشین به جز پژوهشی در سال ۲۰۰۷، که در آن پلی آنیلین را بر روی کف هندی نشانده اند،<sup>[۳۹]</sup> هیچ یک پایه ی مناسبی برای پلی آنیلین پودری ارائه نکرده اند. پس با بررسی پایه های مختلف برای پودر پلی آنیلین و انتخاب کربن فعال به عنوان یک پایه ی مناسب، پلیمر پلی آنیلین را به صورت شیمیایی بر روی کربن فعال سنتز کرده و در این پژوهش امکان جذب کروم از محلول های آبی توسط جذب پلی آنیلین - کربن فعال مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر پارامترهای مختلف از جمله: غلظت اولیه ی کروم (+۶)، pH محلول اولیه، زمان تعادل جذب، دمای جذب بر جذب کروم (+۶) و همچنین هم دماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. در انتها، امکان بازیابی کروم جذب شده از روی جذب توسط محلول های اسیدی و بازی بررسی شده است.

## ۲. مواد و روش ها

### ۱.۲. دستگاه ها

در این پژوهش از ترازوی مدل Mettler AC ۱۰۰، همزن مغناطیسی مدل JENWAY ۱۰۰۰، انکو پاتور مدل PRN، شیکر مدل U ۵۰ ۸۲، پی اچ متر مدل B۳۵۰ E، پمپ خلأ مدل peedivac EC۱۵۰ و اسپکتروفوتومتر مدل UV-۲۱۰۰ ساخت شرکت یونیکو با شدت بهینه ی جذب کروم (+۶) در طول موج ۳۵۰ نانومتر استفاده شده است.

### ۲.۲. سنتز شیمیایی پلی آنیلین

در این سنتز تمام مواد مورد استفاده از شرکت مرک با خلوص بالا و از نوع آزمایشگاهی بوده اند. مونومر آنیلین (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) به وسیله ی تقطیر ساده خالص سازی و به دور از نور و در یخچال نگهداری شده است، تا برای ساخت پلیمر پلی آنیلین مورد استفاده قرار گیرد. برای تولید کامپوزیت پلی آنیلین - کربن فعال به شرح زیر عمل می شود. واکنش شیمیایی این سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است.

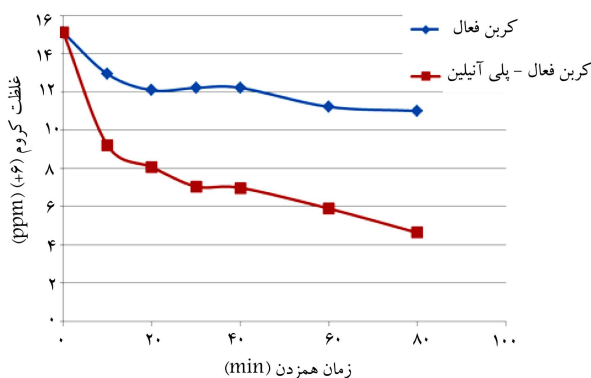
ابتدا ۲۰۰ سی سی محلول اسید سولفوریک ۱ مولار تهیه، سپس ۱/۶ گرم از ماده ی اکسند (پتاسیم پدات) به آن افزوده، پس از یکنواختی محلول ۲ سی سی مونومر آنیلین خالص شده به آن اضافه، و به محض تغییر رنگ محلول به صورتی ۴ گرم کربن فعال به محلول اضافه شده است.<sup>[۳۲]</sup> محلول به سبز تغییر رنگ می دهد و با پیشرفت واکنش تیره تر می شود. این رنگ سبز، نشان دهنده ی تشکیل نوع امردالین پلیمر پلی آنیلین است.<sup>[۳۳]</sup> در این روش پلیمریاسیون بر روی سطح کربن فعال صورت می پذیرد. بعد از گذشت ۵ ساعت، واکنش تشکیل پلی آنیلین تکمیل می شود. پلی آنیلین - کربن فعال توسط کاغذ صافی از محلول جدا می شود، سپس چندین بار توسط آب مقطر و اتانل عمل شستشو انجام می گیرد و در دمای ۴۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک می شود. در آخر نیز گرانول های کربن فعال پوشیده با پلی آنیلین از مابقی پلی آنیلین پودری جداسازی شده و به منظور جداسازی کروم مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱. میزان جذب کروم (+۶) توسط پلی‌آنیلین - کربن فعال با غلظت محلول اولیه‌ی متفاوت.

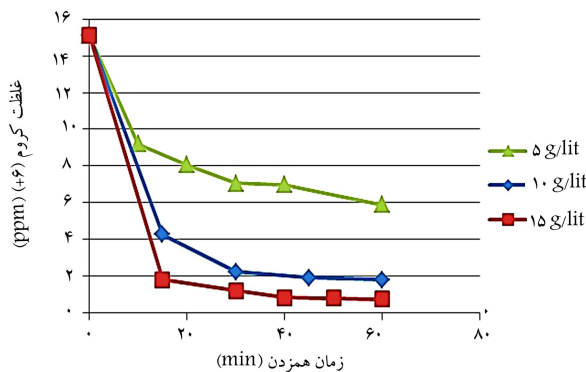
غلظت اولیه‌ی محلول (ppm)	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰
غلظت نهایی محلول (ppm)	۰٫۳۲	۱٫۰۴	۲٫۱۷	۳٫۴۴	۱۰٫۹۷	۱۷٫۵۶	۲۹٫۲۴

جدول ۲. درصد جذب کروم (+۶) با مقادیر مختلف از پلی‌آنیلین - کربن فعال.

زمان هم‌زدن (دقیقه)	۱۵	۳۰	۴۵	۶۰	۷۵
غلظت کروم (+۶) (g/lit)	۸۱٫۴۸	۸۹٫۴۳	۹۲٫۰۵	۹۴٫۵۶	۹۵٫۰۴
غلظت کروم (+۶) (g/lit)	۷۲٫۷۳	۸۰٫۰۵	۸۵٫۲۴	۸۷٫۸۷	۸۸٫۱۰
غلظت کروم (+۶) (g/lit)	۳۹٫۰۹	۴۶٫۶۲	۵۳٫۳۲	۵۳٫۸۰	۶۰٫۹۷



شکل ۳. امکان‌سنجی جذب کروم (+۶) توسط جاذب کربن فعال و پلی‌آنیلین - کربن فعال در طول زمان.



شکل ۴. اثر میزان جاذب پلی‌آنیلین - کربن فعال در جذب کروم (+۶) در طول زمان.

### ۴.۳. تأثیر زمان جذب در حذف کروم (+۶)

برای به‌دست‌آوردن زمان تعادل جذب، عملیات جذب در طول زمان انجام شده است، که نتایج آن در شکل ۴ مشاهده می‌شود. برای محلول کروم (+۶) با غلظت اولیه‌ی (ppm) ۱۵، روند جذب در ابتدا سریع و کم‌کم با کاهش سایت‌های جذب این روند کند می‌شود و به یک تعادل می‌رسد. این زمان تعادل با (g/lit) ۱۰ جاذب، تقریباً برابر با ۴۵ دقیقه است، که برای حصول اطمینان از رسیدن به تعادل زمان جذب ۱ ساعت در نظر گرفته شده است.

تمام آزمایش‌ها ۳ بار تکرار شده و نتایج ارائه‌شده در نمودارها و جدول‌های میانگین، نتایج حاصل از آزمایش‌هاست.

## ۳. نتایج و توضیحات

### ۳.۱. بررسی جذب کروم (+۶) توسط کربن فعال و پلی‌آنیلین

به‌منظور تعیین میزان جذب کروم (+۶) توسط کربن فعال و بررسی پوشیده‌شدن کربن فعال توسط پلی‌آنیلین، میزان جذب کروم (+۶) از محلولی با غلظت اولیه‌ی (ppm) ۱۵ و pH برابر ۵ در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس توسط ۵ گرم بر لیتر از هر دو جاذب اندازه‌گیری شده است، که نتایج آن در شکل ۳ ملاحظه می‌شود. کربن فعال گرانه به تنهایی فقط قادر است ۲۶٪ از کروم (+۶) را جذب کند، اما توسط کربن فعال پوشیده با پلی‌آنیلین میزان جذب به ۷۵٪ رسیده است. این میزان نشان‌دهنده‌ی آن است که هم سنتز پلی‌آنیلین بر روی سطح کربن فعال و هم توانایی پلی‌آنیلین در جذب کروم (+۶) با موفقیت انجام شده است. جذب سطحی به دلیل وجود سایت‌های نیتروژن با اوربیتال خالی در پلی‌آنیلین است. این اوربیتال‌های خالی توانایی تشکیل پیوند با یون‌های منفی دی‌کرومات را دارند.

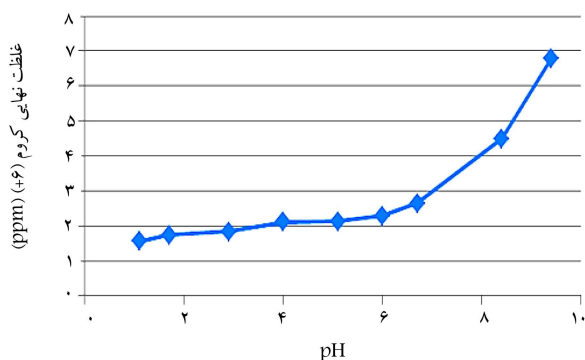
از آنجایی که هدف در حذف کروم از پساب، رساندن غلظت آن به استاندارد آب‌های آزاد (برای کروم (ppm) ۲) است، باید میزانی از جاذب را بیابیم که غلظت کروم را به میزان مذکور برساند.

### ۳.۲. بررسی میزان جذب کروم (+۶) با غلظت‌های اولیه‌ی متفاوت

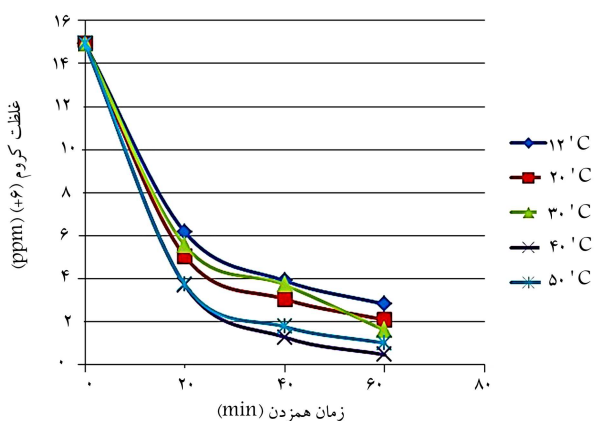
آزمایش‌ها به‌وسیله‌ی همزن در دور (rpm) ۱۶۰ با میزان ۰٫۲ گرم جاذب پلی‌آنیلین - کربن فعال در (ml) ۲۰ محلول کروم (معادل ۱۰ گرم بر لیتر) به مدت ۱ ساعت در pH برابر ۵ و در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس انجام شده است. غلظت‌های اولیه و غلظت‌های نهایی در جدول ۱ ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهد که برای جذب کروم (+۶) بر روی جاذب پلی‌آنیلین - کربن فعال دو محدودیت وجود دارد: ۱. میزان سایت‌های فعال بر روی جاذب، که تقریباً برابر با ۲ میلی‌گرم کروم (+۶) بر گرم جاذب است. ۲. میزان گرادیان غلظت در محلول، که موجب ایجاد مقاومت برای رساندن غلظت محلول کروم (+۶) از (ppm) ۲ به نزدیک صفر می‌شود.

### ۳.۳. تأثیر میزان جاذب در جذب کروم (+۶)

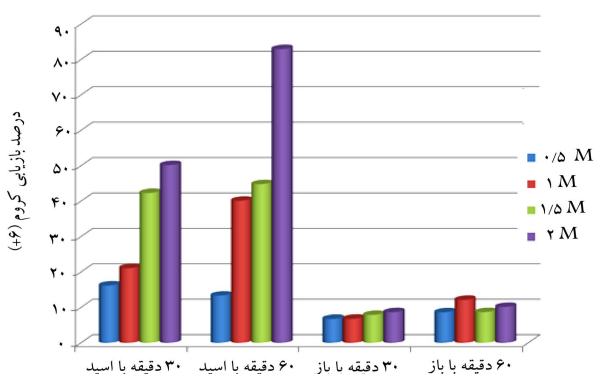
از آنجایی که غلظت کروم در پساب خروجی صنایع آب‌کاری (ppm)  $147.51 \pm 2.15$  است،<sup>[۱۵]</sup> برای بررسی تأثیر میزان جاذب، غلظت محلول کروم برابر (ppm) ۱۵ در نظر گرفته شده است. درصد جذب در جدول ۲ برای ۳ مقدار متفاوت جاذب پلی‌آنیلین - کربن فعال ارائه شده است. با توجه به شکل ۴، میزان بهینه‌ی جاذب برای کاهش کروم از (ppm) ۱۵ به (ppm) ۲، (g/lit) ۱۰ است.



شکل ۵. اثر pH محلول اولیه در جذب اثر کروم (+۶).



شکل ۶. اثر دما در جذب کروم (+۶) توسط جاذب پلی آنیلین - کربن فعال.



شکل ۷. درصد بازیابی کروم (+۶) توسط سود و نیتریک اسید با غلظت‌های مختلف در دو زمان ۳۰ و ۶۰ دقیقه.

### ۷.۳. بازیابی کروم (+۶)

به منظور استفاده مجدد از کروم جذب شده، بازیابی آن توسط سود و نیتریک اسید مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور غلظت‌های متفاوتی از اسید و باز تهیه و آزمایش‌ها در دو زمان ۳۰ و ۶۰ دقیقه انجام شده و میزان بازیابی کروم (+۶) در شرایط مذکور به دست آمده است، که در شکل ۷ نتایج آنها به صورت خلاصه ارائه شده است. با توجه به شکل ۵، بیشینه بازیابی، با اسید ۲ M و در زمان ۶۰ دقیقه حاصل شده است، که میزان آن ۸۳٪ بازیابی کروم (+۶) جذب شده بر روی جاذب بوده است.

در مطالعات مشابه، برای کربن فعال تهیه شده از پوسته‌ی نارگیل، زمان تعادل حدود ۳۰ دقیقه، همچنین برای کربن فعال تهیه شده از ساقه‌ی برنج، زمان تعادل حدود ۴۵ دقیقه و برای پلی آنیلین نشانده شده بر کف هندی، زمان تعادل جذب بر حسب غلظت اولیه از ۴۰ تا ۱۲۰ دقیقه بیان شده است. [۱۰-۲۲]

### ۵.۳. بررسی اثر pH محلول اولیه

به منظور بررسی تأثیر pH محلول اولیه در حذف کروم توسط جاذب پلی آنیلین - کربن فعال، پس از تهیه محلول ۱۵ (ppm) کروم به وسیله سود ۰/۱ M و کلریدریک اسید ۰/۱ M، pH محلول تنظیم و تأثیر pH محلول اولیه بر جذب کروم در شکل ۵ ارائه شده است.

از آنجایی که پلی آنیلین در pH های بالا تخریب می شود، [۲۲] انتظار می رفت که در pH های بالا جذب کاهش یابد. شکل ۵، نیز همین رفتار را نشان می دهد و با افزایش pH از ۵ تا ۱۰ میزان جذب کاهش می یابد و در pH بالاتر از ۱۰، در اثر تخریب کامل پلی آنیلین، میزان جذب به صفر می رسد. با توجه به اینکه کروم در pH های کمتر از ۴ به شکل  $Cr_2O_7^{2-}$  و در محدوده‌ی بین ۴ تا ۸ به شکل های  $CrO_4^{2-}$  و  $Cr_2O_7^{2-}$  ظاهر می شود و در pH بالاتر از ۸ به شکل  $CrO_4^{2-}$  می آید. حاکی از آن است که پلی آنیلین یون های  $Cr_2O_7^{2-}$  و  $HCrO_4^-$  را بهتر جذب می کند. با کاهش pH از ۵ تا ۱ میزان جذب به مقدار جزئی افزایش می یابد. بنابراین به صرفه است تا در همان pH اولیه‌ی محلول یعنی ۵ عمل جذب انجام شود. در مطالعات مشابه، pH مناسب برای کامپوزیت پلی آنیلین و کف هندی برابر ۳، برای بتونیت برابر ۲، برای کربن فعال تهیه شده از پوست نارگیل برابر ۶ و برای کربن فعال تهیه شده از ساقه‌ی برنج حدود ۳ گزارش شده است. [۱۰-۲۲]

### ۶.۳. بررسی اثر دما در میزان جذب کروم (+۶)

از آنجایی که فرایند جذب کروم بر روی پلی آنیلین - کربن فعال یک فرایند شیمیایی است و سرعت و واکنش های شیمیایی نیز تابع دما هستند، فرایند جذب در دماهای مختلف انجام شده است. نتایج میزان جذب در شکل ۶ و درصد جذب در دماهای مختلف در جدول ۳ ارائه شده است.

همان طور که ملاحظه می شود، بیشینه جذب در دمای ۴۰°C صورت می پذیرد. از آنجایی که غلظت نهایی مورد نظر (۲ ppm) از دمای ۲۰°C به بالا حاصل می شود. اگر از لحاظ اقتصادی افزایش دما تا ۴۰°C به صرفه نباشد، می توان در همان دمای محیط (۲۵°C) به میزان جذب مطلوب رسید.

جدول ۳. درصد جذب کروم (+۶) در دماهای مختلف توسط پلی آنیلین - کربن فعال در طول زمان.

دما (°C)	زمان (دقیقه)	۶۰	۴۰	۲۰
۱۲		۸۱٫۰۶	۷۳٫۸۰	۵۸٫۶۸
۲۰		۸۵٫۹۰	۷۹٫۴۹	۶۶٫۱۸
۳۰		۸۹٫۱۷	۷۵٫۰۱	۶۲٫۷۹
۴۰		۹۶٫۷۹	۹۱٫۳۵	۷۵٫۲۶
۵۰		۹۳٫۱۶	۸۸٫۰۸	۷۵٫۰۱

با مقایسه‌ی مقادیر موجود در جدول ۴ و مقدار کمیته‌ی مجموع مربع خطاها مشاهده می‌شود که جذب کروم (+۶) توسط جاذب پلی‌آنیلین - کربن فعال از ایزوترم جذب لانگمویر بیشتر پیروی می‌کند. مدل لانگمویر نشان می‌دهد که جذب کروم (+۶) از تشکیل یک پوشش تک‌لایه بر روی سطح جاذب صورت می‌پذیرد، [۲۶] که احتمالاً به دلیل آن است که جذب عمدتاً توسط تعامل مولکولی بین کروم (+۶) و پلی‌آنیلین پروتونه جاذب است.

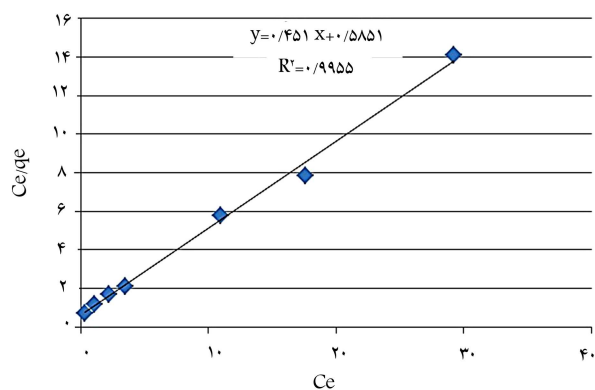
از آنجایی که ضریب  $n$  برابر ۴/۳ به دست آمده و با توجه به اینکه  $n$  بزرگ‌تر از ۱، به معنی عملکرد مناسب جاذب در عمل جذب است؛ لذا عملکرد پلی‌آنیلین - کربن فعال در جذب کروم مناسب است. بیشینه‌ی مقدار جذب کروم (+۶) به ازاء واحد جرم جاذب ( $q_m$ ) توسط ایزوترم لانگمویر ۲/۲۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمده است، که در مطالعات مشابه این مقدار برای پلی‌آنیلین - کف هندی ۱۶/۵۷ میلی‌گرم بر گرم، برای کربن فعال تهیه‌شده از پوست نارگیل برابر ۲/۱۸ میلی‌گرم بر گرم، برای کربن فعال تهیه‌شده از ساقه‌ی برنج ۴/۵۶ میلی‌گرم بر گرم، و برای بنتونیت برابر ۰/۵۷ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است. [۱۰-۲۲] در جدول ۵ نیز نتایج ظرفیت جذب توسط جاذب‌های مختلفی برای جذب کروم (+۶) ارائه شده است.

#### ۴. نتیجه‌گیری

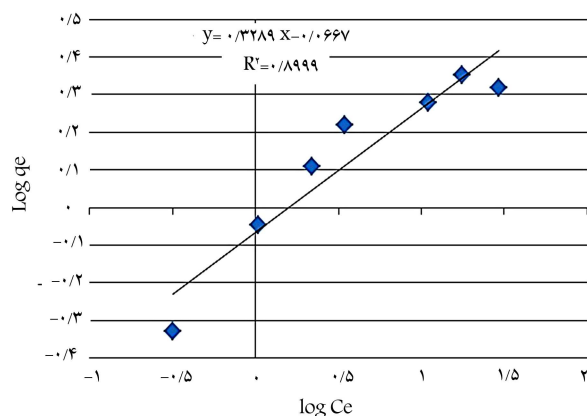
در این پژوهش پلی‌آنیلین بر روی سطح کربن فعال سنتز شده و به منظور جداسازی کروم (+۶) از محیط آبی استفاده شده است. آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته انجام و پارامترهایی چون زمان جذب، pH محلول اولیه، غلظت اولیه کروم و دمای محلول بررسی شده‌اند. با توجه به عدم توانایی کربن فعال در جذب کروم (+۶) و مقایسه‌ی آن با کربن فعال پوشیده با پلی‌آنیلین، نشان داده شده است که عملیات سنتز پلی‌آنیلین بر روی سطح کربن فعال موفقیت‌آمیز بوده است. پایه‌دارکردن پلی‌آنیلین، انجام عملیات جذب و جداسازی جاذب از محلول را در مقایسه با پلی‌آنیلین پودری بسیار تسهیل و ما را یک قدم به استفاده‌ی صنعتی از این جاذب نزدیک‌تر می‌کند. جذب سطحی به دلیل وجود سایت‌های (-NH) در پلی‌آنیلین صورت می‌گیرد. این نیتروژن به دلیل داشتن الکترون در مدار آخر خود می‌تواند با بار مثبت کروم (+۶) پیوندهای ضعیف برقرار و آنها را جذب کند. برای پلی‌آنیلین - کربن فعال، زمان بهینه‌ی جذب کروم (+۶) در حدود ۱ ساعت محاسبه شده است. بیشترین درصد حذف کروم (+۶) در pH‌های کمتر و مساوی ۵ صورت پذیرفته است. بهینه‌ی دمای جذب کروم (+۶) نیز برای جاذب پلی‌آنیلین - کربن فعال، ۴۰ °C به دست آمده است.

برای بازیابی کروم (+۶) جذب‌شده بر روی جاذب از محلول‌های اسیدی و قلیایی استفاده شده است، که در بین آنها محلول ۲ مولار نیتریک اسید توانسته است ۸۳٪ کروم (+۶) جذب‌شده را بازیابی کند.

در ادامه، معادلات هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ بررسی شده است. بیشینه‌ی مقدار جذب کروم به ازاء واحد جرم پلی‌آنیلین - کربن فعال برابر ۲/۲۲ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شده است. از مزیت‌های این جاذب می‌توان به انتخاب‌پذیری بالا و عملکرد مطلوب در بازه‌ی وسیعی از pH اشاره کرد، در نتیجه می‌توان از آن به منظور تصفیه‌ی آب و پساب‌های صنعتی حاوی کروم بدون نیاز به افزودن مواد اسیدی و قلیایی جهت تنظیم pH استفاده کرد.



شکل ۸. بررسی مدل ایزوترم جذب لانگمویر.



شکل ۹. بررسی مدل ایزوترم جذب فروندلیچ.

جدول ۴. پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ.

	فروندلیچ	لانگمویر	
$K$	۰/۸۵۷۶	$b$	۰/۷۷۰۸
$n$	۳/۰۴۰۴	$q_m$	۲/۲۱۷۳
$R^2$	۰/۸۹۹۹	$R^2$	۰/۹۹۵۵

همان‌طور که انتظار می‌رفت، بازیابی با سود اصلاً به صرفه نیست، زیرا علاوه بر اینکه در حالت بیشینه فقط به ۱۲٪ بازیابی کروم (+۶) جذب‌شده دست می‌یابیم، پلی‌آنیلین نیز تخریب شده است و دیگر قابل استفاده نیست.

#### ۸.۳. بررسی هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ

ایزوترم‌های جذب معادلاتی برای تشریح حالت تعادل از اجزاء جذب‌شونده ما بین فاز مایع و جامد هستند. در این پژوهش نیز داده‌های تجربی با دو مدل ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفته است.

در شکل‌های ۸ و ۹، بهترین خط‌گذرنده براساس این دو ایزوترم مشاهده می‌شود. مقادیر پارامترهای موجود در معادلات این دو مدل جذب محاسبه و به طور خلاصه در جدول ۴ ارائه شده‌اند.

جدول ۵. بیشینه‌ی مقدار جذب کروم (+۶) به ازاء واحد جرم جاذب (qm).

مرجع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
[۳۷]	۱,۰۸	سیلیس
[۳۷]	۳,۵	کامپوزیت سیلیکا ژل و کیتوسان
[۳۷]	۲۴۰	لاتانیم (III) محصورشده در کامپوزیت سیلیکا ژل و کیتوسان
[۳۸]	۱۷	میغانات فرمالدئید آنیلین پوشش داده شده بر روی سیلیکا ژل
[۳۹]	۳	سیلیکا ژل پوشیده با PVP
[۴۰]	۱۱۳	ایمیدازول پیوندخورده با سیلیس
[۴۱]	۱۶,۶	کامپوزیت ژلاتین - CTAB - سیلیس
[۴۲]	۱۱۲	آلومینوسیلیکات مزوپور
[۴۳]	۹۲	کرین فعال - آلومینوسیلیکات
[۴۴]	۶,۴۱۴	NaX ژئولیت
[۴۵]	۶۸	سیلیکا - DMAEMA-G
[۴۶]	۵۱,۹	سیلیکا - DMAEMA-G
مطالعه‌ی حاضر	۲,۲۲	پلی آنیلین - کرین فعال

### منابع (References)

- World Health Organization (WHO), *Guidelines for Drinking-Water Quality*, World Health Organization, Geneva (1993).
- Chamberlain, W.F. and Miller, J.A. "Barium in forage plants and in the manure of cattle treated with Barium Boluses", *J. Agric. Food Chem.*, **30**, pp. 463-465 (1982).
- Shafiee, M.M., *Decorative Plating of Precious Metals*, Elmyran Publication (2010).
- Duffus, J.H., *Environment Toxicology (Resources and Environmental Sciences Series)*, Edward Arnold, UK (1983).
- Oehme, Frederick W. *Toxicity of heavy metals in the environment Marcel Dekker, Inc.*, (1978).
- Baselt, R.C., *Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man (8th ed.)*, Foster City: Biomedical Publications, pp. 305-307 (2008).
- wakley, J.J., *Removal of Heavy Metals from Waste Water*, Brigham Young University (2000).
- Zivdar, M. and Rahimi, R. "Evaluation and comparison methods for removing heavy metals from industrial waste", *Iranian Chemical Engineering*, **3**(10), pp.15-21 (2009).
- Rieth, R., Topper, F. and Park, S. "Heavy metal ions removal from contaminated water", U.S. Environmental Protection Agency (2000).
- Kozlowski, A. and Walkoriak, W. "Removal of chromium (VI) from aqueous solution by polymer inclusion membranes", *Water Research*, **36**(19), pp. 4870-4876 (2002).
- Liu, M., Zhang, X., Deng, U., Liu, W. and Zhan, H. "Removal and recovery of chromium(III) from aqueous solutions by a spheroidal cellulose adsorbent", *Water Research*, **73**(3), pp. 322-328 (2001).
- Babel, S. and Kurniawan, T.A. "Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan", *Chemosphere*, **54**(7), pp. 951-967 (2004).
- Kobyra, M. "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies", *Biosour Technol*, **91**(3), pp. 317-321 (2004).
- Ghorbani, F. and Younesi, H. "Biosorption of cadmium (II) ions by *Saccharomyces Cerevisiae* biomass from aqueous solutions", *J. of Water and Wastewater*, **68**, pp. 33-39 (2009). (In Persian)
- Shamohammadi, Z., Moazed, H., jafarzadeh, N. and Haghghat Jou, P. "Removal of low concentrations of Cadmium from water using improved rice husk", *J. of Water and Wastewater*, **67**, pp. 27-33 (2008). (In Persian)
- Saeedi, M., Jamshidi, A., Abessi, O. and Bayat, J. "Removal of dissolved cadmium by adsorption onto walnut and almond shell charcoal: Comparison with granular activated carbon (GAC)", *J. of Water and Wastewater*, **70**, pp. 16-22 (2009). (In Persian)
- Mosaferi, M. and Mesdaghinia, A.R. "Removal of arsenic from drinking water using modified activated", *J. of Water and Wastewater*, **55**, pp. 2-14 (2005). (In Persian)
- Fouladi Fard, R., Azimi, A. and Nabi Bidhendi, Gh. "Cadmium biosorption in a batch reactor using excess municipal sludge powder", *J. of Water and Wastewater*, **67**, pp. 2-8 (2008). (In Persian)
- Srivastava, K., Balasubramanian, N. and Ramakhrisna, T.V. "Studies on chromium removal by rice husk car-

- bon", *Indian J. of Environment Health*, **30**, pp. 376-387 (1988).
20. Ansari, R. and Khoshbakht, N. "Application of polypyrrole coated on wood sawdust for removal of Cr(VI) ion from aqueous solution", *Reactive and Functional Polymer*, **67**(4), pp. 367-374 (2007).
  21. Farrell, S.T. and Breslin, C.B. "Reduction on Cr(VI) at a polyanilinefilm: Influence of film thickness and oxidation state", *Environmental Science Technology*, **38**(17), pp. 4671-4676 (2004).
  22. Ruotolo, L.A.M. and Gubulin, J.C. "Chromium (VI) reduction using conducting polymer films", *Reactive and Functional Polymer*, **62**(2), pp. 141-151 (2005).
  23. Kumar, P.A., Chakraborty, S. and Ray, M. "Removal and recovery of Chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber", *J. of Chemical Engineering*, **141**(1-3), pp. 130-140 (2008).
  24. Wang, J., To, C.O., Zhou, D. and Wallace, G.G. "Novel electrode substrates for rechargeable lithium/polypyrrole batteries", *J. Power Sources*, **140**(1), pp. 162-167 (2005).
  25. Mirmohseni, A. and Solhjo, R. "Preparation and characterization of aqueous polyaniline battery using a modified polyaniline electrode", *Eur. Polym.*, **39**(2), pp. 219-223 (2003).
  26. Mirmohseni, A. and Oladegaragoze, A. "Detection and determination of Cr(VI) in solution using polyaniline modified quartz crystal electrode", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**(13), pp. 2772-2780 (2002).
  27. Ram, M.K., Yavuz, O., Lahsangah, V. and Aldissi, M. "CO gas sensing from ultrathin nano-composite conducting polymer film", *Sens. Actuators B Chem.*, **106**(2), pp. 750-757 (2005).
  28. Hosseini, S.H., Oskooei, S.H.A. and Entezami A.A. "Toxic gas and vapour detection by polyaniline gas sensors", *Iranian Polymer*, **14**(4), pp. 333-344 (2005).
  29. Kumar, P.A., Chakraborty, S. and Ray, M. "Removal and recovery of chromium from wastewater using short polyaniline synthesized on jute fiber", *Chemical Engineering Journal*, (2008).
  30. Krishna, M.V., Karunasagar, D. and Roa, S.V. "Preconcentration and speciation of inorganic and methyl mercury in water using poly aniline and gold trap CVAAS", *Talanta*, **68**(2), pp. 329-335 (2005).
  31. Roghani, M.Y. "Remove heavy metals from aqueous solution using polymer composites", M.Sc. Thesis, Sharif University of Chemical Engineers (2011).
  32. Bhadra, S., *Polyaniline: Preparation, Properties, Processing and Applications*, Lap Lambert Academic Publishing, 92 p. (30 November 2010).
  33. Stejskal, J. and Gilbert, R.G. "Polyaniline: Preparation of a conducting polymer", *Pure Appl. Chem.*, **74**(5), pp. 857-867 (2002).
  34. Environmental Protection Agency (EPA), "Drinking Water Standards and Health Advisors, ", EPA 822-R-06-013 (2006).
  35. Frazmand, A., Orumieh, H.R. and Tashayaue, H.R. "Determination of heavy metals in the effluent plating units of Isfahan Province", *J. of Water and Wastewater*, **55**, pp. 69-76 (2005). (In Persian)
  36. Pang, Y., Zeng, G.M., Tang, L., Zhang, Y., Liu, Y.Y., Lei, X.X., Li, Z., Zhang, J.C., Liu, Z.F. and Xiong, Y.Q. "Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI)", *Chem. Eng. J.*, **175**(15), pp. 222-227 (2011).
  37. Rajiv Gandhi, M. and Meenakshi, S. "Preparation and characterization of La(III) encapsulated silica gel/chitosan composite and its metal uptake studies", *J. Hazard. Mater.*, **203-204**, pp. 29-37 (2012).
  38. Albino Kumar, P., Rayb, M. and Chakraborty, S. "Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel", *J. Hazard. Mater.*, **143**(1-2), pp. 24-32 (2007).
  39. Gang, D., Banerji, S.K. and Clevenger, T.E. "Chromium (VI) removal by modified PVP coated silica gel", *Pract. Periodic. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.*, **4**(3), pp. 105-110 (2000).
  40. Li, J., Qi, T., Wang, L., Liu, C. and Zhang, Y. "Synthesis and characterization of imidazole-functionalized SBA-15 as an adsorbent of hexavalent chromium", *Mater. Lett.*, **61**(14-15), pp. 3197-3200 (2007).
  41. Venditti, F., Ceglie, A., Palazzo, G., Colafemmina, G. and Lopez, F. "Removal of chromate from water by a new CTAB-silica gelatin composite", *J. Colloids Interface Sci.*, **310**(2), pp. 353-361 (2007).
  42. Wu, X.W., Ma, H.W. and Zhang, Y.R. "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by a mesoporous aluminosilicate synthesized from microcline", *Appl. Clay Sci.*, **48**(3), pp. 538-541 (2010).
  43. Shawabkeh, R.A. "Adsorption of chromium ions from aqueous solution by using activated carb-aluminosilicate material from oil shale", *J. Colloids Interface Sci.*, **299**(2), pp. 530-536 (2006).
  44. Pandey, P.K., Sharma, S.K. and Sambhi, S.S. "Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite NaX", *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **7**(2), pp. 395-404 (2010).
  45. Qiu, J., Wang, Z., Lic, H., Xu, L., Peng, J., Zhai, M., Yang, C., Li, J. and Wei, G. "Adsorption of Cr(VI) using silica-based adsorbent prepared by radiation-induced grafting", *J. Hazard. Mater.*, **166**(1), pp. 270-276 (2009).
  46. Zhao, J., Zhao, S.Y., Xu, L. and M. Zhai, L. "Removal of hazardous metal ions from wastewater by radiation synthesized silica-graft-dimethylaminoethyl methacrylate adsorbent", *Chem. Eng. J.*, **170**(1), pp. 162-169 (2011).