

تهیه و مشخصه یابی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید و بررسی کارایی آن در حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی

سید رضا نبوی*، مهسا شمسی

مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۲۳ تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۲۳

چکیده

گرافن اکسید و کامپوزیت‌های آن توجه گسترده‌ای را به عنوان یک جاذب جدید برای حذف انواع آلاینده‌های مختلف فلزات سنگین به خود جلب کرده‌اند. در این پژوهش، ابتدا نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید به روش پلیمریزاسیون درجای آنیلین در حضور نانو ورقه‌های گرافن اکسید تهیه شد. در ادامه کارایی آن در حذف $Cr(VI)$ از محیط آبی، مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمون‌های طیف بینی فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR) جهت بررسی ساختار شیمیایی پلی آنیلین (PANI)، گرافن اکسید (GO) و نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید (PANI/GO) و آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) جهت بررسی خواص حرارتی نانوکامپوزیت استفاده گردید. هدایت الکتریکی برای PANI، GO و PANI/GO به ترتیب مقادیر $0.380 S/m$ ، $3/0.5 S/m$ و $6/113 S/m$ بدست آمد. مطالعات اثر زمان تماس نشان داد که سنتتیک جذب در PANI/GO بسیار سریعتر از PANI خالص می‌باشد، به طوریکه نانوکامپوزیت PANI/GO قادر به حذف $Cr(VI)$ تا $97/63$ درصد در مدت زمان ۲ ساعت می‌باشد. همچنین ظرفیت جذب برای این نانوجاذب $395/3 mg/g$ بدست آمد. مطالعات سنتتیکی نشان داد که فرآیند حذف توسط نانوکامپوزیت PANI/GO، از مدل سنتتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی آنیلین، گرافن اکسید، کروم (VI)، جذب سطحی.

۱- مقدمه

به دلیل رشد سریع صنعت و تخلیه پساب آنها به محیط، فلزات سنگین بیش از اندازه وارد محیط زیست شده‌اند که این امر تبدیل به یک نگرانی جهانی شده است [۱]. فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های زیست محیطی هستند که مواجهه انسان با آنها از طریق آب و مواد غذایی، می‌تواند مسمومیت‌های مزمن و خطرناکی ایجاد کند. کروم از طریق نشت یا روش‌های دفع نادرست وارد محیط زیست شده و اغلب به دو حالت اکسید شده کروم سه ظرفیتی ($Cr(III)$) و کروم شش ظرفیتی ($Cr(VI)$) یافت می‌شود. $Cr(VI)$ یکی از اکسیدان‌های سخت، بسیار سمی، سرطان‌زا و عاملی جهش‌زا می‌باشد، در حالی که $Cr(III)$ سمیت کمتری دارد. تجمع کروم در بافت‌های حیوانی و گیاهی می‌تواند سبب بروز مشکلات جدی همچنین باعث ایجاد اختلال در عملکرد کبد، کلیه و ریه شود. سازمان جهانی بهداشت، سرطان‌زا بودن $Cr(VI)$ را در انسان تایید نموده است [۲ و ۳].

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، حد مجاز کروم در آب آشامیدنی را ۰/۰۱ میلی گرم بر لیتر تعیین کرده است. منابع صنعتی تولید کننده Cr(VI) عمدتاً شامل: کارخانجات آلیاژی و ساخت فولاد، شستشوی فلزات، آبکاری، دباغی، چرم و سنتز رنگدانه و رنگریزی می باشد. Cr(VI) معمولاً در فاضلاب به فرم آنیون های کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) وجود داشته و به راحتی با استفاده از روش های معمولی رسوب نمی کند [۴ و ۵]. روش های متعددی برای حذف فلزات سنگین از محلول های آبی وجود دارد که از آن جمله می توان به جذب سطحی اشاره نمود. این روش به دلیل کاربرد و کارایی آسان، مقرون به صرفه بودن، قابلیت احیای جاذب و راندمان بالا، در سال های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است و در مقایسه با سایر روش ها، روش مؤثری برای حذف فلزات سنگین می باشد. اساس عملکرد این روش برهمکنش یون فلز با سطح جامد است. از عوامل مؤثر بر سرعت جذب سطحی می توان به مساحت سطح جاذب و طبیعت آن (وجود گروه های عاملی مستعد جذب یون) اشاره نمود [۶ و ۷]. پلی آنیلین (PANI) به علت قیمت پایین، سنتز آسان، توانایی سنتز در مقیاس های بزرگ، رسانندگی بالا، پایداری محیطی بالا و شیمی اکسایش کاهش جالب توجه، یکی از گسترده ترین پلیمرهای رسانای مورد بررسی می باشد. علی رغم آنکه یک تا دو دهه از سنتز PANI می گذرد، این ماده به عنوان جاذبی در زمینه جداسازی آلاینده های محیطی مطرح شده است [۸-۱۰]. PANI به سه حالت اکسیداسیون پرنیگرآنیلین^۱ (فرم کاملاً اکسید شده)، امرالدین^۲ (فرم نیمه اکسید شده) و لکو امرالدین^۳ (فرم کاملاً کاهش یافته) وجود دارد، که تنها فرم امرالدین، هادی الکترونیست است. مشخص شده است که PANI به علت کاهش^۴ Cr(VI)، ظرفیت حذف مناسبی برای این یون را دارد، بطوریکه که الکترون ها را برای کاهش Cr(VI) به Cr(III) و مکان های فعال را برای جذب Cr(III) فراهم می کند و به علت داشتن گروه های آمینوایمید، عملکرد خوبی در حذف یون های فلزی سنگین از محلول های آبی از خود نشان می دهند و می توانند به عنوان یک نقطه جذب خوب عمل کنند. همچنین به منظور بهبود خواص جذبی PANI از نانو مواد کربنی نظیر نانو لوله های کربنی و گرافن، در بافت پلیمرها استفاده می شود [۱۱-۱۳]. این نانومواد های کربنی خود به تنهایی نیز به علت مساحت سطح بالا و وجود گروه های عاملی، جاذب های قوی برای فلزات سنگین محسوب می شوند. گرافن آلوتروپ دوبعدی کربن است و به علت خصوصیات منحصر به فرد نانوساختارهای دوبعدی خود از جمله: مساحت سطح ویژه بزرگ، رسانندگی بالا و پایداری عالی به طور گسترده ای به عنوان یک پرکننده عالی در بافت های پلیمری مورد بررسی قرار گرفته اند. هزینه تولید گرافن در مقایسه با سایر نانومواد های کربنی کم است، بنابراین در جامعه علمی در بررسی جنبه های مختلف از جمله اصلاح سطح گرافن پیشرفت زیادی داشته اند. گرافن اکسید (GO)، به علت حضور چندین گروه عاملی در سطح خود برای جذب سطحی بسیار مفید و مؤثر عمل می کند. هم چنین به دلیل داشتن پتانسیل ظرفیت جذب

¹ Pernigraniline Base (PB)² Emeraldine Base (EB)³ Leucoemeraldine Base (LB)⁴ Reduction

و سطح ویژه بالا برای حذف فلزات سنگین از آب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷ و ۱۴]. اولاد^۵ و نبوی^۶، بازده و سنتیک حذف Cr(VI) را توسط فرم‌های مختلف پلی‌آنیلین از جمله فیلم و پودر آن، در حالت‌های اکسیداسیون مختلف مورد مطالعه قرار دادند و بیان کردند که فرم پودر پلی‌آنیلین مؤثرتر است [۱۵]. ژانگ^۷ و همکارانش، پلی‌آنیلین دوپه‌شده با سولفوریک‌اسید را سنتز و ظرفیت جذب Cr(VI) را ۹۵/۷۹ mg/g گزارش کرده‌اند [۱۶]. فرل^۸ و همکارانش، به بررسی فیلم پلی‌آنیلین به منظور احیای Cr(VI) پرداختند. نتایج نشان داد که فیلم پلی‌آنیلین عملکرد مطلوبی در احیای کروم دارد و ضخامت فیلم تأثیری بر راندمان آن ندارد [۱۷]. محققان با بررسی حذف سرب و آرسنیک با استفاده از نانوهیبریدهای گرافن اکسید و اکسید آهن منگنز، مشاهده کردند که گرافن اکسید کارایی بالایی در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی دارد [۱۸]. سی^۹ و همکاران، گرافن سولفونه شده‌ای را سنتز کردند که در مقایسه با گرافن و گرافن اکسید، مکان‌های جذب بیشتری را برای جذب انواع مختلف فلزات سنگین نشان داده است [۱۹]. با توجه به عملکرد مطلوب PANI در حذف Cr(VI)، در این تحقیق در نظر است اثر افزودن GO به PANI در حذف Cr(VI) از محیط آبی مطالعه شود. برای این منظور ابتدا نانوجندسازه PANI/GO به روش پلیمریزاسیون در جای آنیلین در حضور GO تهیه و مشخصه‌یابی آن توسط روش‌های FTIR، TGA و اندازه‌گیری هدایت الکتریکی انجام شد. در ادامه عملکرد آن به شکل تعلیق در حذف Cr(VI) بررسی و مطالعه شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

پودر گرافیت (شرکت مرک)، اسید سولفوریک غلیظ تجاری ۹۷-۹۵٪ (شرکت مرک)، اسید کلرید ۳۷٪ (شرکت مرک)، پتاسیم پرمنگنات، سدیم نیترات (شرکت مرک)، آب دیونیزه، آب مقطر، آب اکسیژنه، آنیلین ۹۹٪ (شرکت آلدریچ-قبل از استفاده در خلا تقطیر شد)، آمونیوم پراکسید سولفات (شرکت مرک)، متانول (شرکت مرک)، آمونیاک ۲۵٪ (شرکت مرک)

۲-۲- دستگاه‌ها

دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Unico-4802، سانتریفیوژ مدل RST32، اولتراسونیک مدل DT31H با توان ۲۴۰/۳۰W، pH متر مدل Knick-766، ترازوی دیجیتالی مدل CPA3235، همزن مکانیکی مدل KQPS.22، همزن مغناطیسی مدل RET

⁵ Olad

² Nabavi

³ Zhang

⁴ Farrell

⁵ Si

B, دستگاه اندازه گیری هدایت الکتریکی روش چهار نقطه‌ای، FTIR مدل Vector22، آون مدل D91107 TGA، مدل STA 504. اندازه گیری Cr(VI) در طول موج بیشینه ی ۳۵۰/۵ nm با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر انجام شد.

۲-۳- سنتز گرافن اکسید (GO)

گرافن اکسید با استفاده از روش اصلاح شده هامر به صورت زیر تهیه گردید: ۳gr پودر گرافیت به ۶۹ml اسید سولفوریک غلیظ قرار گرفته در حمام یخ اضافه شد، سپس ۱/۵gr سدیم نیترات به محلول اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ همزده شد. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه ۹gr پتاسیم پرمنگنات همراه با همزدن به آرامی به محلول اضافه شد. در این مرحله رنگ محلول از سیاه به زرد-سبز لجنی تغییر پیدا کرد. محلول در دمای اتاق به مدت ۷ ساعت همزده شد. در این مرحله رنگ محلول به سیاه تغییر رنگ داد. در ادامه ۹gr پتاسیم پرمنگنات اضافه طی یک ساعت به آرامی به محلول قرار گرفته در دمای اتاق اضافه و مخلوط غلیظ و چسبناکی ایجاد گردید. محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد و رنگ آن به قهوه‌ای روشن تغییر پیدا کرد. ۴۰۰ml آب دیونیزه سرد شده به آرامی طی ۱ ساعت همراه با همزدن به محلول اضافه گردید. محلول از قهوه‌ای روشن به قرمز-قهوه‌ای تغییر رنگ داد. بعد از گذشت نیم ساعت ۶ ml آب اکسیژنه برای کاهش یون‌های MnO_4^- باقی مانده اضافه و ۲۴ ساعت همزده شد. محلول زرد رنگ بدست آمده، سانتریفیوژ گردید. سپس رسوب حاصل با آب دیونیزه برای رسیدن به pH خنثی شسته شد. در آخر رسوب بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون تحت دمای $40^\circ C$ قرار گرفت تا کاملاً خشک و به صورت پودری درآمد [۲۰].

۲-۴- سنتز پلی آنیلین (PANI)

۲۰ ml آنیلین تقطیر شده با ۱۳/۱۳ml هیدروکلرید اسید ۱/۷M مخلوط و به وسیله آب مقطر به حجم ۲۵۰ ml رسانده شد. برای ساخت محلول آغازگر نیز، ۴۵/۶g آمونیوم پروکسو دی سولفات با ۱۳/۱۳ml هیدروکلرید اسید ۱/۷M مخلوط و به وسیله آب مقطر به حجم ۲۵۰ ml رسانده و در دمای زیر صفر نگه داشته شد. محلول آنیلین، درون ظرف مورد نظر ریخته شد و در حمام یخ و نمک قرار گرفت تا دمای آن به زیر صفر درجه سانتیگراد رسید. در این لحظه محلول آغازگر تهیه شده به آرامی و قطره‌ای همراه با همزدن به مدت ۳ ساعت به محلول اضافه گردید و رنگ مخلوط به سبز تیره تغییر پیدا کرد. پس از اتمام آغازگر، محلول به مدت نیم ساعت در دمای اتاق همزده شد و سپس توسط خلاء صاف و رسوب حاصل چندین بار با آب دیونیزه تا روشن تر شدن محلول زیر صافی شستشو داده شد. رسوب جمع آوری و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای $40^\circ C$ خشک گردید [۲۱]. برای آندوپه کردن پلی آنیلین حاصل، ۱۰gr از رسوبات خشک شده، به ۲۵۰ml آمونیاک ۱/۷M اضافه گردید و برای بدست آوردن محصولی خنثی به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس محلول تحت شرایط خلاء صاف و رسوبات چندین

بار با آب مقطر تا روشن تر شدن محلول زیر صافی شستشو و به مدت ۲ ساعت تحت دمای 60°C خشک شدند. برای دوپه کردن پلی آنیلین، مقدار ۲g از پودر پلی آنیلین آندوپه شده، به ۲۰۰ml هیدروکلرید اسید ۱M اضافه و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس محلول همراه با خلاء صاف و رسوب حاصل با متانول (۱۵۰ml) شستشو و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای 40°C خشک گردید [۲۲ و ۲۳].

۲-۵- سنتز نانوکامپوزیت (PANI/GO)

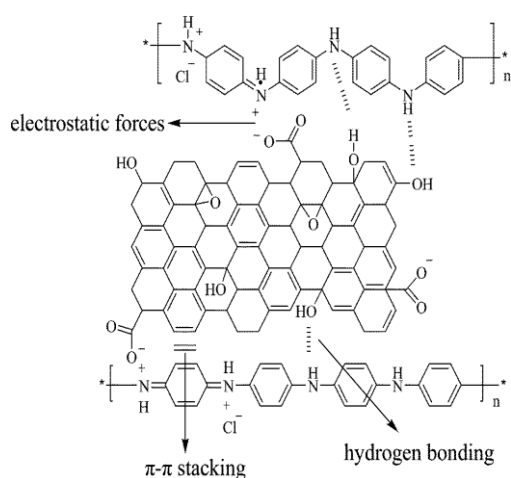
مقدار ۰٫۵g گرافن اکسید به ۱۵۰ml هیدروکلرید اسید ۱M قرار گرفته در حمام اولتراسونیک، اضافه شد (افزایش GO به منظور پخش شدن مؤثر ۱۵ دقیقه به طول انجامید). محلول به مدت ۴۵ دقیقه دیگر به طور متناوب در حمام اولتراسونیک قرار گرفت، سپس محلول را از حمام درآورده و ۱g مونومر آنیلین (۰٫۹۸ml) به آن اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق به شدت همزده شد. محلول گرافن اکسید و آنیلین درون ظرف مورد نظر ریخته شد و در حمام یخ و نمک قرار گرفت تا دمای آن به زیر صفر درجه سانتی گراد رسید. محلول آغازگر تهیه شده به آرامی و قطره‌ای همراه با همزدن به مدت ۳ ساعت به محلول GO و آنیلین اضافه گردید، رنگ مخلوط به سبز تیره تغییر پیدا کرد. پس از اتمام آغازگر، محلول به مدت یک ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد. محلول حاصل سانتریفیوژ و با آب دیونیزه شستشو داده شد. رسوب حاصل جمع‌آوری و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای 40°C خشک گردید. برای آندوپه کردن کامپوزیت، تمام رسوبات بدست آمده به ۲۵۰ml آمونیاک ۱٫۷M اضافه گردید و برای بدست آوردن محصولی خنثی به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس محلول تحت شرایط خلاء صاف و رسوبات چندین بار با آب مقطر تا روشن تر شدن محلول زیر صافی شستشو داده شدند. رسوبات به مدت ۲ ساعت تحت دمای 60°C خشک شدند. برای دوپه کردن کامپوزیت پودر به ۲۰۰ml هیدروکلرید اسید ۱M اضافه و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس محلول همراه با خلاء صاف و رسوبات با متانول (۱۵۰ml) شستشو داده شدند و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای 40°C خشک گردیدند.

۳- نتایج و بحث

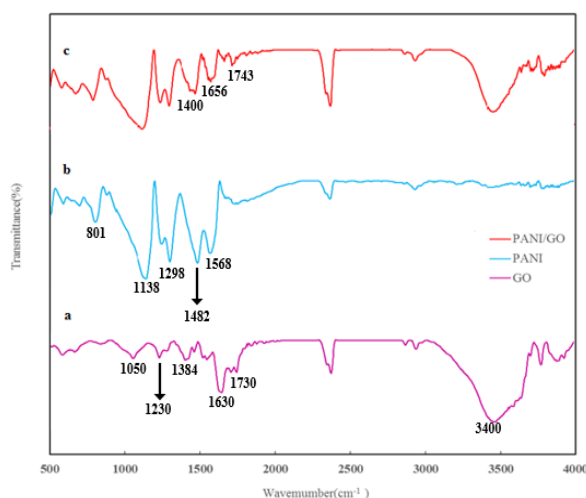
۳-۱- مطالعات FTIR

شکل ۱(a-c) به ترتیب طیف‌های FTIR مربوط به PANI، GO و نانوکامپوزیت PANI/GO را نشان می‌دهد. فراوانی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از مشخصه GO است. پیک‌های موجود در اعداد موجی 1050 ، 1230 ، 1384 ، 1630 و 1730 cm^{-1} به ترتیب به C-O-C ارتعاشی کششی، C-OH کششی، O-H گروه C-OH، C=C کششی و C=O کششی ارتعاشی از گروه COOH- مربوط می‌شوند. پیک پهن و شدید مربوط به O-H کششی ارتعاشی در 3400 cm^{-1} نشان می‌دهد که GO دارای مقدار زیادی

مولکول‌های آب جذب شده در سطح می‌باشد. وجود این گروه‌های عاملی شامل اکسیژن، حتی گروه C=C تبدیل گرافیت به گرافن اکسید را تایید کرده‌اند [۲۴ و ۲۵]. برای PANI خالص پیک‌های جذب قوی مربوط به کشش حلقه کوینونوید (C=N) ظاهر شده در 1568 cm^{-1} و حلقه‌های بنزوئیدی (C-C) ظاهر شده در 1482 cm^{-1} مشهود است. پیک ظاهر شده در 1138 cm^{-1} و 1298 cm^{-1} مربوط به C-N کششی آمین آروماتیک نوع دوم است. C-H خمشی آروماتیک در صفحه در محدوده 1138 cm^{-1} و 1298 cm^{-1} C-H خمشی آروماتیک بیرون از صفحه در محدوده 801 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. با توجه به شکل ۳c، طیف FTIR نانوکامپوزیت PANI/GO تقریباً شبیه به طیف PANI (شکل ۳b) می‌باشد. پیک‌های جذبی گروه آمید برای نانوکامپوزیت در 1656 cm^{-1} مشاهده شده است، که این آمیداسیون بین گروه‌های اسیدی کربوکسیلیک GO و گروه‌های آمینو در آنیلین را نشان می‌دهد. همچنین پیک جذبی گروه‌های C=O از 1730 cm^{-1} به 1743 cm^{-1} انتقال قرمز^۱ داشته‌اند. پیک در 1568 cm^{-1} در PANI، به محدوده 1400 cm^{-1} در نانوکامپوزیت انتقال پیدا کرده است [۲۶ و ۲۷]. برهمکنش بین GO و PANI ترکیبی از برهمکنش‌های الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های پای-پای می‌باشد [۲۷]. شکل ۲ شمایی از این برهمکنش‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۲- حالت‌های پیشنهادی برای ترکیب شدن GO با PANI برای تشکیل نانوکامپوزیت [۲۷]



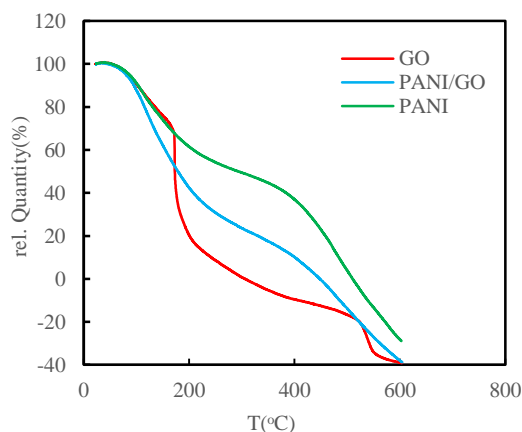
شکل ۱- طیف‌های FTIR GO (a)، PANI (b) و نانوکامپوزیت PANI/GO (c)

۳-۲- مطالعات TGA

جهت بررسی خواص حرارتی نمونه‌های تهیه شده، از آنالیز TGA در بازه دمایی $25-600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ و با سرعت $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ استفاده شد. شکل ۳، نمودار TGA مربوط به نمونه‌های GO، PANI و نانوکامپوزیت PANI/GO را نشان می‌دهد. کاهش وزن ابتدایی مشاهده شده برای GO در محدوده $50-150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ، مربوط به تبخیر آب موجود در سطح و بین لایه‌های آن می‌باشد.

¹ Red shift

محدوده $300-200^{\circ}\text{C}$ ، تغییرات مربوط به از دست دادن گروه‌های اپوکسید و در $500-300^{\circ}\text{C}$ ، مربوط به از دست دادن گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل می‌باشند. در بالای 500°C ، کاهش وزن در ارتباط با کربن ناپایدار باقی مانده در ساختار و تجزیه گروه‌های عاملی اکسیژن‌داری همچون کتون در ساختار اصلی، برای تولید CO و CO_2 می‌باشد [۲۸-۳۰]. برای PANI خالص (b) ۳، کاهش وزن تدریجی تا محدوده‌ی دمایی 100°C به علت آزدایی و پروتون‌زدایی آن رخ داده است. ناحیه $250-100^{\circ}\text{C}$ ، پایداری حرارتی پلیمر را نشان می‌دهد و پس از آن کاهش وزن پیوسته در $600-250^{\circ}\text{C}$ ، به علت تجزیه پلیمر رخ داده است [۳۱ و ۳۲]. در نانوکامپوزیت PANI/GO (c) ۳، کاهش وزن تدریجی تا محدوده‌ی دمایی 100°C به علت از دست دادن رطوبت ایجاد شده است. سپس در $300-100^{\circ}\text{C}$ ، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود در GO از ساختار نانوکامپوزیت کاهش می‌یابند و بعد از 300°C ، PANI در نانوکامپوزیت شروع به تجزیه می‌کند [۳۳-۳۵]. باتوجه به شکل می‌توان گفت که نانوکامپوزیت پایداری حرارتی مناسبی دارد.



شکل ۳- منحنی‌های TGA برای سه نمونه (a) GO، (b) PANI و نانوکامپوزیت (c) PANI/GO

۳-۳- بررسی هدایت الکتریکی

برای تعیین میزان هدایت الکتریکی هریک از نمونه‌ها و مقایسه آنها باهم، هدایت آنها با استفاده از دستگاه هدایت سنج اندازه گیری و ثبت شد. به این صورت که نمونه‌های مورد نظر به صورت قرص تهیه شدند، سپس با اعمال جریان و ثبت ولتاژ خروجی، مقدار هدایت با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{3.14(d)} \cdot \frac{I}{V} \quad (1)$$

در این رابطه d قطر قرص برابر با 1.3cm ، I میزان جریان اعمالی به دستگاه بر حسب mA و V مقدار ولتاژ خوانده شده از دستگاه بر حسب mV می‌باشد. برای GO، هدایت کم 0.380 S/m محاسبه شد و همچنین برای PANI و نانوکامپوزیت

PANI/GO به ترتیب مقادیر $3/0.5$ S/m و $6/113$ S/m بدست آمد. این نتایج نشان دادند که هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت در مقایسه با GO و یا PANI افزایش یافته است. این افزایش قابل توجه در هدایت نانوکامپوزیت، ممکن است به انباشتگی Π - بین ساختمان پلیمر با صفحات GO مرتبط باشد. علاوه بر این، پلیمریزاسیون روی سطح و منافذ صفحات GO چرخش ساختمان پلیمری را محدود می کند، که این نقش مهمی را در بهبود هدایت ایفا می کند [۳۶].

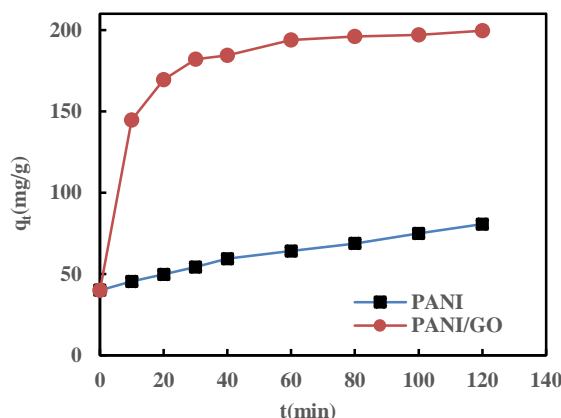
۳-۴- مطالعات جذب کروم (VI)

۳-۴-۱- اثر زمان تماس

جذب کروم (VI) وابسته به زمان برای PANI و PANI/GO، با افزایش 50 mg جذب در 100 ml محلول 100 ppm دی کرومات پتاسیم در $pH = 3$ ، در دمای محیط و زمان همزدن $120-0$ min، با استفاده از معادله (۲) محاسبه و مورد مطالعه قرار گرفت.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (2)$$

در این معادله، q_t (mg/g) مقدار کروم جذب شده در زمان t ، C_0 (mg/l) غلظت اولیه محلول کروم، C_t (mg/l) غلظت محلول کروم در هر لحظه، V (L) حجم اولیه محلول کروم و m (g) جرم جاذب می باشند. همانطور که در نمودار شکل ۴ مشاهده می شود، سنتیک جذب در PANI/GO بسیار سریعتر از PANI خالص است و زودتر به تعادل رسیده است. هرچه زمان تعادل جذب کمتر باشد، جاذب عملکرد مطلوب تری خواهد داشت [۵].



شکل ۴- نمودار ظرفیت جذب- زمان جذب برای Cr(VI) توسط PANI و PANI/GO

نتایج تجربی هم به خوبی نشان می دهند که نانوکامپوزیت عملکرد مطلوب تری دارد. زمان بهینه به منظور جداسازی کروم برای نانوکامپوزیت 120 دقیقه می باشد، البته بخش قابل توجهی از کروم در چند دقیقه اول جدا می شود. در این راستا میزان حذف Cr(VI) از محلول دی کرومات پتاسیم، تحت شرایط ذکر شده در آزمایشات زمان تماس، توسط PANI و نانوکامپوزیت

PANI/GO نیز مورد مطالعه قرار گرفت. PANI خالص بعد از گذشت ۱۲۰ min تنها قادر است Cr(VI) را ۲۴/۶ درصد حذف کند (احیا به Cr(III) و یا جذب سطحی). در حالی که نانوکامپوزیت PANI/GO، توانسته بعد از گذشت ۱۲۰ min Cr(VI) را به میزان ۹۷/۶۳ درصد حذف کند. این نتایج نشان دهنده‌ی حذف موفقیت آمیز Cr(VI) توسط نانوکامپوزیت می‌باشد. با توجه به حضور Cr(III) در محیط، مکانیسم حذف Cr(VI) توسط پلی‌آنیلین ترکیبی از جذب سطحی و احیای می‌باشد. PANI بخشی از Cr(VI) را احیا کرده و به Cr(III) تبدیل نموده (معادله ۳) و سپس Cr(III) و Cr(VI) احیا نشده جذب می‌شوند. جذب سطحی به دلیل وجود سایت‌های نیتروژن (-NH) در پلی‌آنیلین صورت می‌گیرد. این نیتروژن به دلیل داشتن الکترون در مدار S^2P^3 می‌تواند با بار مثبت Cr(VI) و Cr(III) پیوندهای ضعیف برقرار کرده و آنها را جذب کند [۱۵].



۳-۴-۲- مطالعات سینتیکی

جهت تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی مواد بر روی جاذب‌ها، دو مدل سینتیکی شبه درجه اول (معادله ۴) و شبه درجه دوم (معادله ۵) مورد مطالعه قرار گرفت، که به ترتیب از روابط زیر بیان می‌شوند [۳۷ و ۳۸]:

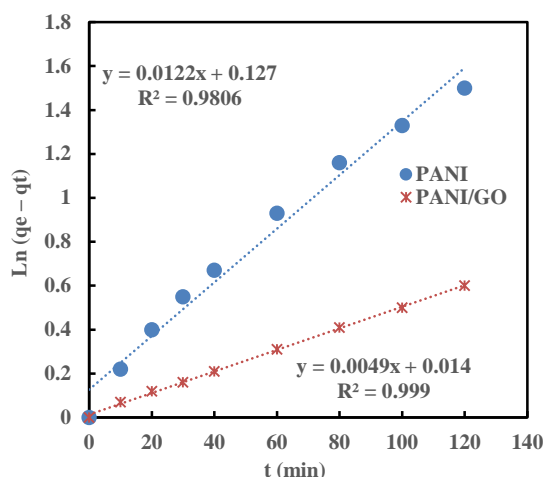
$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

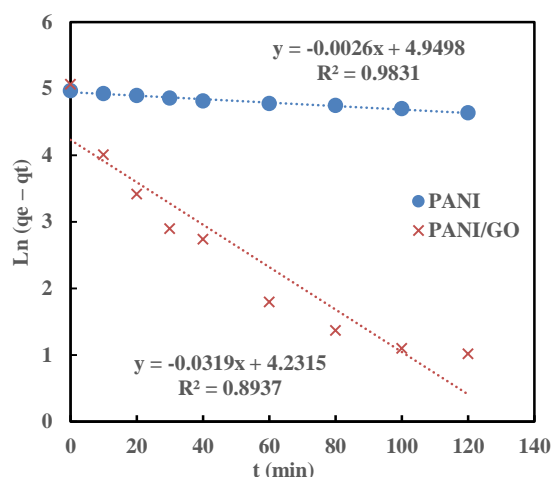
q_t (mg/g) مقدار کروم جذب شده در زمان t ، q_e (mg/g) مقدار کروم جذب شده در زمان تعادل، k_1 (min⁻¹) ثابت سرعت شبه مرتبه اول و k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) ثابت سرعت شبه مرتبه دوم می‌باشند. شکل‌های ۵ و ۶، به ترتیب مدل‌های سینتیکی بدست آمده‌ی شبه درجه اول و شبه درجه دوم را بررسی می‌کنند. همچنین پارامترهای بدست آمده از این معادلات در جدول ۱ ارائه شده‌اند. با توجه به داده‌های بدست آمده، می‌توان گفت که داده‌های تجربی به طور مناسب‌تری با مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطبیق یافته‌اند.

جدول ۱ - مطالعات سینتیکی برای جذب کروم شش ظرفیتی توسط PANI و PANI/GO

	سینتیک شبه مرتبه اول			سینتیک شبه مرتبه دوم		
	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
PANI	۱۴۱/۱۴	۰/۰۰۲۶	۰/۹۸۳۱	۸۱/۹۶	$۱/۱۷ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۸
PANI/GO	۶۸/۸۲	۰/۰۳۱۹	۰/۸۹۳۷	۲۰۴/۰۸	$۲/۴۰ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۹



شکل ۶- مدل سنتیکی شبه درجه دوم



شکل ۵- مدل سنتیکی شبه درجه اول

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت PANI/GO با استفاده از پلیمریزاسیون آنیلین در حضور GO تهیه شد و به منظور حذف Cr(VI) از محیط آبی استفاده گردید. مطالعات FTIR نشان داد که برهمکنش‌های بین گروه‌های عاملی GO و PANI در ساختار نانوکامپوزیت وجود دارد. مطالعات TGA نشان داد که نانوکامپوزیت از پایداری حرارتی مناسبی برخوردار است. حضور نانورقه‌های GO، سبب افزایش هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت PANI/GO شده به طوری که هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به PANI دارد. همچنین مطالعات حذف Cr(VI) نشان داد که نانوکامپوزیت قابلیت حذف ۹۷/۶۳ درصد از Cr(VI) از محیط آبی را دارد و می‌تواند به عنوان یک جاذب قوی در فرآیندهای تصفیه فاضلاب مدنظر قرار گیرد.

۵- مراجع

- [1] Ngah, WS Wan, and M. A. K. M. Hanafiah. "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review." *Bioresource technology* 99.10 (2008): 3935.
- [2] Elhami, S, and Mohmedi, N. Modification and Characterization of Nanoclay and Its Using for the Removal of Cr (VI): Optimization, Isotherm, Kinetic and Real Sample Studies, *Journal of Applied Chemistry*, 41(2017), 59.
- [3] Wang, Peng, and Irene MC Lo. "Synthesis of mesoporous magnetic γ -Fe₂O₃ and its application to Cr (VI) removal from contaminated water." *Water research* 43.15 (2009): 3727.
- [4] Rahmani, A., et al. "Hexavalent chromium removal from rqueous solution by produced iron nanoparticles." *Iranian Journal of Health and Environment* 1.2 (2009): 67.
- [5] Harijan, Dilip KL, and Vimlesh Chandra. "Polyaniline functionalized graphene sheets for treatment of toxic hexavalent chromium." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4.3 (2016): 3006.

- [6] Liu, Yan, et al. "Synthesis of magnetic polyaniline/graphene oxide composites and their application in the efficient removal of Cu (II) from aqueous solutions." *Journal of environmental chemical engineering* 4.1 (2016): 825.
- [7] Awual, Md Rabiul. "A novel facial composite adsorbent for enhanced copper (II) detection and removal from wastewater." *Chemical Engineering Journal* 266 (2015): 368.
- [8] Najim, Tariq S., and Ali J. Salim. "Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr (VI) and phosphate ions removal from aqueous solution." *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017): S3459.
- [9] Liu, Yan, et al. "Synthesis of magnetic polyaniline/graphene oxide composites and their application in the efficient removal of Cu (II) from aqueous solutions." *Journal of environmental chemical engineering* 4.1 (2016): 825.
- [۱۰] عبدی، سارا؛ نصیری، مسعود؛ خانی، محمدحسن؛ مجله شیمی کاربردی، شماره ۹ (۱۳۹۳)، ص ۶۶.
- [11] Moayeri, Ali, and Abdellah Ajji. "Fabrication of polyaniline/poly (ethylene oxide)/non-covalently functionalized graphene nanofibers via electrospinning." *Synthetic Metals* 200 (2015): 7-15.
- [12] Harijan, Dilip KL, and Vimlesh Chandra. "Polyaniline functionalized graphene sheets for treatment of toxic hexavalent chromium." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4.3 (2016): 3006-3012.
- [13] Liu, Ling, et al. "The structure characteristic and electrochemical performance of graphene/polyaniline composites." *Synthetic Metals* 170 (2013): 57-62.
- [۱۴] قزاقی، مهتری؛ زوار موسوی، حسن؛ شیرخانلو، حمید؛ رشیدی، علیمراد. مجله شیمی کاربردی، شماره ۱۰ (۱۳۹۴)، ص ۷۴.
- [15] Olad, Ali, and Reza Nabavi. "Application of polyaniline for the reduction of toxic Cr (VI) in water." *Journal of hazardous materials* 147.3 (2007): 845.
- [16] Zhang, Runhu, Hongzhu Ma, and Bo Wang. "Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using polyaniline doped with sulfuric acid." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49.20 (2010): 9998.
- [17] Farrell, Sinéad T., and Carmel B. Breslin. "Reduction of Cr (VI) at a polyaniline film: influence of film thickness and oxidation state." *Environmental science & technology* 38.17 (2004): 4671.
- [18] Kumar, Suresh, et al. "Graphene oxide–MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water." *ACS applied materials & interfaces* 6.20 (2014): 17426.
- [19] Si, Yongchao, and Edward T. Samulski. "Synthesis of water soluble graphene." *Nano letters* 8.6 (2008): 1679.
- [20] Yang, Anwei, et al. "One-step amine modification of graphene oxide to get a green trifunctional metal-free catalyst." *Applied Surface Science* 346 (2015): 443.
- [21] Bhadra, Sambhu, et al. "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline." *Progress in polymer science* 34.8 (2009): 783.

- [22] Kanwal, Farah, Attia Gul, and Tahir Jamil. "Synthesis of acid doped conducting polyaniline." *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 29.6 (2007): 553.
- [23] Elnaggar, Elsayed M., et al. "Comparative study on doping of polyaniline with graphene and multi-walled carbon nanotubes." *Journal of Nanostructure in Chemistry* 7.1 (2017): 75.
- [24] Manivel, P., et al. "Conducting polyaniline-graphene oxide fibrous nanocomposites: preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid." *Rsc Advances* 3.34 (2013): 14428.
- [25] Song, Jianguo, Xinzhi Wang, and Chang-Tang Chang. "Preparation and characterization of graphene oxide." *Journal of Nanomaterials* 2014 (2014).
- [26] Zheng, Jing, et al. "Preparation, characterizations, and its potential applications of PANi/graphene oxide nanocomposite." *Procedia Engineering* 27 (2012): 1478.
- [27] Wang, Hualan, et al. "Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline." *ACS applied materials & interfaces* 2.3 (2010): 821.
- [28] Loryuenyong, Vorrada, et al. "Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods." *Advances in Materials Science and Engineering* 2013 (2013).
- [29] Najafi, F., and M. Rajabi. "Thermal gravity analysis for the study of stability of graphene oxide-glycine nanocomposites." *International Nano Letters* 5.4 (2015): 187.
- [30] Song, Jianguo, Xinzhi Wang, and Chang-Tang Chang. "Preparation and characterization of graphene oxide." *Journal of Nanomaterials* 2014 (2014).
- [31] Bedre, Mahesh D., et al. "Preparation and characterization of Pani and Pani-Ag nanocomposites via interfacial polymerization." *Polymer Composites* 30.11 (2009): 1668.
- [32] Baniyasi, Hossein, et al. "Preparation of conductive polyaniline/graphene nanocomposites via in situ emulsion polymerization and product characterization." *Synthetic Metals* 196 (2014): 199.
- [33] Riaz, Asim, et al. "Effect of Polymerization of Aniline on Thermal Stability, Electrical Conductivity and Band Gap of Graphene Oxide/Polyaniline Nanocomposites." *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE* 12.3 (2017): 1785.
- [34] Imran, Syed Muhammad, et al. "Enhancement of electroconductivity of polyaniline/graphene oxide nanocomposites through in situ emulsion polymerization." *Journal of materials science* 49.3 (2014): 1328.
- [35] Kumar, Nanjundan Ashok, et al. "Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors." *ACS nano* 6.2 (2012): 1715.
- [36] Konwer, Surajit, Ankur Kanti Guha, and Swapan K. Dolui. "Graphene oxide-filled conducting polyaniline composites as methanol-sensing materials." *Journal of Materials Science* 48.4 (2013): 1729.

-
- [37] Wu, Feng-Chin, Ru-Ling Tseng, and Ruey-Shin Juang. "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan." *Water Research* 35.3 (2001): 613.
- [38] Ho, Yuh-Shan. "Review of second-order models for adsorption systems." *Journal of hazardous materials* 136.3 (2006): 681.