

بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی توسط نانوکامپوزیت نشاسته-

مونت موریلونیت/ پلی آنیلین

علی اولاد*، مریم باستانیان، هاله بخت خوش حق

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه کامپوزیت های پلیمری

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۲۸

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۷/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۱۰

چکیده

نانو کامپوزیت هیبریدی نشاسته-مونت موریلونیت/پلی آنیلین به عنوان جاذبی ارزان و زیست سازگار به روش پلیمریزاسیون اکسیداسیونی شیمیایی سنتز شد و از آن برای حذف کروم (VI) از محلول های آبی استفاده گردید. ساختار و مورفولوژی نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و جهت یی بردن به ساختار کریستالی و فاصله بین صفحات مونت موریلونیت از پراش اشعه ایکس، (XRD) استفاده گردید. عوامل موثر بر کارایی حذف نظیر pH غلظت اولیه محلول Cr(VI)، زمان تماس و مقدار جاذب بررسی و مقدار مناسب هر پارامتر تعیین گردید. نتایج این پژوهش نشان داد که همانند بسیاری از فرآیندهای جذب، مکانیسم حذف به شدت تحت تاثیر pH قرار دارد. در pH برابر ۲، در حالیکه غلظت اولیه کروم ۱۰ میلی گرم بر لیتر باشد، با افزودن ۰/۰۵ گرم از نانوکامپوزیت St-MMT/PANI در زمان ۱۵ دقیقه ۸۹/۲۲٪ از کروم شش ظرفیتی حذف خواهد شد.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت، پلی آنیلین، نشاسته، مونت موریلونیت، جذب سطحی، کروم شش ظرفیتی.

۱- مقدمه

توسعه روزافزون صنایع در سال های اخیر باعث افزایش کروم شش ظرفیتی در محیط زیست شده است. کروم، به عنوان یکی از فلزات سنگین آلوده کننده منابع آبی، در صنایعی مثل صنعت روکش، تهیهی آلیاژسازی، چرم سازی، به عنوان عامل بازدارندهی خوردگی، به عنوان پیگمنت، در صنعت سرامیک سازی و بسیاری از صنایع دیگر استفاده می شود [۱]. به دلیل حجم بالای استفاده از این ماده در صنایع ذکر شده آلوده شدن منابع آبی مختلف به کروم به یک چالش و نگرانی مفرط تبدیل شده است [۲]. کروم به فرم های اکسیداسیونی متفاوت وجود دارد، متداول ترین آن ها شامل کروم (0)، کروم (III) و کروم (VI) می باشد. کروم (0) فرم فلزی عنصر کروم است که دمای همجوشی^۱ بالایی دارد و برای تولید فولاد و ساخت آلیاژها استفاده می شود. کروم (VI) به فرم های کرومات (CrO_4^{2-})، دی کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) و CrO_3 سمی ترین فرم های کروم می باشد، زیرا بیشترین توانایی اکسایش، حلالیت در آب و توانایی عبور از غشای سلول های زنده را از خود نشان می دهد. کروم (III) در فرم های اکسید،

^۱ Fusion

هیدروکسید و سولفات سمیت کمتری دارد، زیرا حلالیت کمتری در آب داشته، نفوذ کمتری نسبت به کروم (VI) به غشای سلولی دارند و در هنگام عبور از خاک به مواد آلی خاک متصل شده و از آب جدا می‌شوند. از طرفی در حضور عنصر آهن و در pH طبیعی آب رسوب‌های هیدروکسیدی تشکیل می‌دهد [۳، ۴].

روش‌های مختلفی جهت حذف فلزات سنگین از آب وجود دارد که هر کدام دارای مزایا و معایب متعددی می‌باشند. از جمله مهم‌ترین روش‌های حذف این دسته از آلاینده‌ها می‌توان به ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، فیلتراسیون غشایی، حذف بیولوژیکی، انعقاد و لخته‌سازی، شناورسازی، تصفیه الکتروشیمیایی، احیای شیمیایی و جذب سطحی اشاره نمود. از بین روش‌های ذکر شده در بالا جذب سطحی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این روش یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای حذف فلزات سنگین می‌باشد و امروزه به عنوان یک روش ساده، کارآمد و اقتصادی برای حذف طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها شناخته شده است [۵]. زیرا اکثر روش‌های مورد استفاده برای تصفیه آب، علاوه بر اثرات احتمالی جانبی بر روی آب، از نظر اقتصادی نیز بعضاً گران قیمت هستند [۶]. در فرآیند جذب سطحی مولکول‌های آلاینده از فاز توده به داخل فضاهای موجود در سطح حرکت می‌کنند. این فرآیند با نیروهای سست بلندبرد مانند واندروالسی آغاز شده و با نیروهای نیرومند کوتاه‌برد مانند یونی و فلزی پایان می‌یابد و مکانیسم آن به دلیل برهم کنش‌های متعدد بین آلاینده و جاذب، پیچیده می‌باشد. این برهم کنش‌ها شامل برهم کنش‌های اسید-باز، پیوند هیدروژنی، تبادل یونی، کثوردیناسیون، شلاته‌شدن، تشکیل کمپلکس، رسوب و برهم کنش‌های الکترواستاتیک می‌باشد [۷].

در دهه‌ی ۶۰ تا ۷۰ تحولی عظیم با کشف پلیمرهای رسانا در علوم و فناوری پلیمر به وجود آمد. علت این تحول ساخت پلیمرهایی بود که مشابه فلزات الکترون‌های آزاد در ساختار خود داشته و بنابراین هدایت الکتریکی از خود نشان می‌دهند. مهم‌ترین پلیمرهای هادی پلی آنیلین، پلی پیرول، پلی تیوفن، پلی اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن و پلی (پارا-فنیلین وینیلین) می‌باشند. در این بین پلی آنیلین به دلیل سهولت سنتز و قیمت کم توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. کاربرد پلی آنیلین در تهیه‌ی جاذب‌های فلزات سنگین در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۸]. حضور جفت الکترون‌های غیر پیوندی بر روی اتم نیتروژن، امکان ایجاد پیوند با یون‌های فلزات سنگین را فراهم می‌کند. از طرفی خاصیت ذاتی پلیمرهای هادی در فرآیند اکسایش-احیا، به عنوان خاصیتی مثبت در جهت رفع آلاینده‌های فلزات سنگین در نظر گرفته می‌شود [۹، ۱۰].

سدیم مونت موریلونیت (Na-MMT or MMT) با فرمول شیمیایی $(\text{Na}_{0.7}(\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.7})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{4 \cdot n}\text{H}_2\text{O})$ ساختار کریستالی شامل دو لایه دارد که هر لایه از یک صفحه آلومینا اکتاهدرال که بین دو لایه سیلیکاتی تتراهدرال قرار گرفته تشکیل شده است. بدلیل وجود نقص‌های شبکه کریستالی و جاننشینی‌های ایزومورفی یونی در ساختار T-O-T، MMT دارای بار منفی خالص می‌باشد. همچنین بدلیل فاصله بین لایه‌ی ۱/۲ - ۰/۹ نانومتری در MMT و خاصیت مبادله کاتیونی آن، MMT توانایی تشکیل نانوکامپوزیت‌هایی را با ترکیبات آلی مختلف دارد [۱۱]. با توجه به ویژگی‌هایی از قبیل ساختار لایه‌ای، هزینه‌ی کم،

مساحت سطح بالا و ظرفیت انتقال یون قابل توجه مونت‌موریلونیت در مطالعات مختلفی از قبیل دارورسانی، جذب و حذف آلاینده‌ها کاربرد دارد.

نشاسته پلیمری است که بطور کامل در خاک و آب زیست تخریب پذیر است. بنابراین عموماً برای تسهیل زیست تخریب پذیری پلیمرهای تخریب ناپذیر بکار می رود و تولید بلندهای زیست تخریب پذیر با قیمت پایین می کند [۱۲]. با این وجود، فرآیندپذیری کم، مقاومت کم در برابر آب و استحکام پایین نشاسته از محدودیت های آن می باشد. بنابراین برای اصلاح آن از افزودن سیلیکات های لایه ای و یا تهیه کامپوزیت یا بلند آن با سایر پلیمرها بهره می برند.

در این کار تحقیقاتی نانوکامپوزیت بر پایه‌ی نشاسته، مونت‌موریلونیت و پلی آنیلین تهیه شده و کاربرد آن در حذف فلز سنگین کروم (IV) مورد بررسی قرار گرفت. ساختار نانو کامپوزیت تهیه شده با استفاده از روش‌هایی از قبیل آنالیزهای FT-IR, XRD و SEM مورد مطالعه قرار گرفت. عوامل موثر بر کارایی حذف نظیر pH، غلظت اولیه محلول Cr(VI)، زمان تماس و مقدار جاذب بررسی و مقدار مناسب هر پارامتر تعیین گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

در این کار پژوهشی از پلیمر زیست تخریب پذیر نشاسته (دانسیته 300 kg/m^3 ، خریداری شده از شرکت Merck) به عنوان ماتریس پلیمری، خاک رس سدیم مونت موریلونیت KSF (منطقه سطحی ویژه $20-40 \text{ m}^2/\text{g}$ ، ظرفیت تبادل کاتیون 100 meq/g ، خریداری شده از شرکت Sigma-Aldrich) به عنوان افزودنی معدنی نانو مقیاس، مونومر آنیلین (جرم مولکولی 106 g/mol ، $M_w=93/13$ ، خریداری شده از شرکت Merck) به عنوان مونومر پلیمر رسانا، آمونیوم پراکسی دی سولفات (جرم مولکولی $228/20 \text{ g/mol}$ ، $M_w=228/20$ ، خریداری شده از شرکت Merck) به عنوان اکسید کننده/آغازگر واکنش پلیمریزاسیون، هیدروکلریک اسید (درصد خلوص ۳۷٪، خریداری شده از شرکت Merck) به عنوان دوپانت پلی آنیلین و تنظیم کننده pH، سدیم هیدروکسید (جرم مولکولی 40 g/mol ، $M_w=40$ ، خریداری شده از شرکت Fluka) به عنوان تنظیم کننده pH و پتاسیم دی کرومات (جرم مولکولی $294/185 \text{ g/mol}$ ، $M_w=294/185$ ، خریداری شده از شرکت Merck) به عنوان منبع یون آلاینده کروم (VI) مورد استفاده قرار گرفت. جهت اندازه گیری غلظت کروم (VI) باقی مانده در محلول از $5,1$ -دی فنیل کاربازید (جرم مولکولی $182/242 \text{ g/mol}$ ، $M_w=242/242$ ، خریداری شده از شرکت Merck) به عنوان عامل کمپلکس کننده و رنگی ساز، استون (با درصد خلوص ۹۹٪، خریداری شده از شرکت Merck) به عنوان حلال $5,1$ -دی فنیل کاربازید و سولفوریک اسید (درصد خلوص ۹۸-۹۹٪، خریداری شده از شرکت Mojallali) به عنوان تنظیم کننده pH محلول حاوی کروم (VI) در روش دی فنیل بهره گرفته شد.

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده از درجه خلوص بالای ۹۹٪ برخوردار بوده و بدون نیاز به خالص سازی اولیه، مصرف گردیدند، بجز مونومر آنیلین که قبل از استفاده سه بار تقطیر گردید.

۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت نشاسته- سدیم مونت موریلونیت (St-MMT)

ابتدا ۲ گرم از پلیمر نشاسته در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۵۰-۶۰ درجه به طور کامل حل شد تا محلولی با غلظت (w/v) ۲٪ حاصل شود [۱۳]. سپس در ظرف جداگانه ای ۲ گرم از خاک رس سدیم مونت موریلونیت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت تحت هم زدن قرار گرفت. سوسپانسیون حاصله به منظور تیمار بیشتر به مدت ۵ دقیقه با توان ۵۰ w تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. در نهایت محلول نشاسته به صورت قطره قطره به سوسپانسیون مونت موریلونیت افزوده شد. بعد از ۸ ساعت هم زدن در دمای ۴۰ درجه، مخلوط حاصله به منظور خشک شدن به پلیت ها ریخته و در دمای آزمایشگاه نگهداری شد.

۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت نشاسته- سدیم مونت موریلونیت / پلی آنیلین (St-MMT/PANI)

جهت تهیه نانوکامپوزیت از روش پلیمریزاسیون در محل^۲ استفاده شد و پلیمریزاسیون اکسیداسیونی مونومر آنیلین در بستر نانوکامپوزیت نشاسته-مونت موریلونیت انجام گرفت. بدین منظور سوسپانسیون تهیه شده در بخش (۲-۲) قبل از خشک شدن مورد استفاده قرار گرفت. بدین صورت که ابتدا به سوسپانسیون نشاسته-مونت موریلونیت، مقدار ۰/۰۶ مول آنیلین در ۷۵ میلی لیتر HCl ۱ مولار اضافه و ۱۵ دقیقه همزده شد. مخلوط حاصل در حمام آب و یخ قرار داده شد و زمانی که دما به زیر ۵ درجه رسید، قطره قطره محلول آمونیوم پراکسی دی سولفات (۹/۱۲ گرم آمونیوم پراکسی دی سولفات حل شده در ۷۵ میلی لیتر اسیدکلریدریک ۱ مولار) به آن افزوده شد و به مدت ۸ ساعت تحت هم زدن قرار گرفت. در نهایت رسوبات سبز تیره رنگ تا بی رنگ شدن محلول رویی توسط آب مقطر شستشو و سانتریفیوژ گردید و داخل آون در دمای ۵۰-۶۰ درجه خشک گردید.

۲-۴- دستگاه های مورد استفاده

در کار پژوهشی حاضر، از همزن مغناطیسی (IKA, RH basic 2, Germany) جهت هم زدن محلول ها، ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم (Sartorius, Germany) برای اندازه گیری دقیق مواد، دستگاه pH متر (WTW, inolab PH 730) برای تنظیم pH محلول Cr (VI)، دستگاه اولتراسونیک (Bandelin D-12207, Germany) در فرآیند سنتز نانوکامپوزیت، سانتریفیوژ (Universal SH12, Iran) جهت جداسازی و آون (ساخت شرکت فن آوران سهند آذر، F 250) برای خشک کردن پودرهای سنتز شده استفاده گردید. غلظت Cr (VI) باقی مانده در محلول با روش رنگ سنجی توسط دی فنیل کاربازید، در طول موج ۵۴۰ nm توسط دستگاه UV-Vis (Shimadzu UV-1700 pharma Spectrophotometer) قرائت گردید. جهت پی بردن به گروه های عاملی و تایید سنتز نانو کامپوزیت از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، FTIR (Bruker, Tensor 27 spectrophotometer, FTIR)

^۲ In situ polymerization method

(Germany)، برای پی بردن به ساختار کریستالی و فاصله بین صفحات مونت موریلونیت از پراش اشعه X (Philips PW XRD، X، 1730)، برای بررسی مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (MIRA3 FEG-SEM، Tescan) بهره گرفته شد.

۲-۵- مطالعه رفتار جذبی نانوکامپوزیت برای محلول کروم(VI)

محلولهای Cr(VI) با غلظت‌های مختلف (۲۰۰-۱۰ mg/L) با رقیق کردن محلول مادر (۱۰۰۰ mg/L) تهیه شد. برای تعیین شرایط مناسب برای حذف بیشترین مقدار Cr(VI)، آزمایش‌های جذب ناپیوسته انجام گرفت. آزمایش‌های جذب با بکاربردن نانوکامپوزیت St-MMT/PANI به عنوان جاذب انجام شد. مقدار معینی از جاذب تحت همزدن با سرعت ۲۰۰ rpm با ۵۰ میلی لیتر از محلول Cr(VI) با غلظت مشخص و pH معین در تماس قرار گرفت. pH محلول در ابتدای آزمایشات با استفاده از محلول اسید هیدروکلریک (۰/۱M) و سدیم هیدروکسید (۰/۱M) تنظیم شد. بعد از پایان زمان تماس جاذب با محلول Cr(VI)، محلول با استفاده از کاغذ صافی واتمن (با ضخامت ۰/۴۵ میلی‌متر) صاف و محلول زیر صافی برای تعیین غلظت Cr(VI) با روش رنگ سنجی توسط کمپلکس کردن با دی فنیل کاربازید در طول موج ۵۴۰ نانومتر آنالیز شد.

متغیرهای آزمایش که تأثیر آنها بر میزان حذف Cr(VI) بررسی شد، شامل غلظت اولیه محلول Cr(VI) (۲۰۰-۱۰ mg/L)، pH ابتدایی محلول (۲-۸)، مقدار جاذب (۰/۱-۰/۱۰ mg) و زمان تماس بین محلول Cr(VI) و جاذب (دقیقه ۴۰-۲) می باشند. برای تعیین شرایط بهینه، یکی از این متغیرها در محدوده ذکر شده تغییر داده شد، درحالی‌که سایر متغیرها در مقدار مشخص ثابت نگه داشته شده بود.

پس از انجام واکنش حذف، غلظت کروم (VI) باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری شده و با توجه به آن راندمان حذف تعیین شد. بازده درصدی واکنش حذف کروم (VI) طبق رابطه زیر محاسبه گردید:

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه ی ۱-۲}$$

که در این رابطه، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و باقی‌مانده Cr(VI) (mg/L) در هر لحظه می‌باشد.

اگر q مقدار Cr(VI) جذب شده به ازای مقدار جاذب (mg/g) باشد، ظرفیت جذب در زمان t ، q_t (mg/g) از رابطه (۲-۲) بدست می آید:

$$q_t = V \left(\frac{C_0 - C_t}{W} \right) \quad \text{رابطه ی ۲-۲}$$

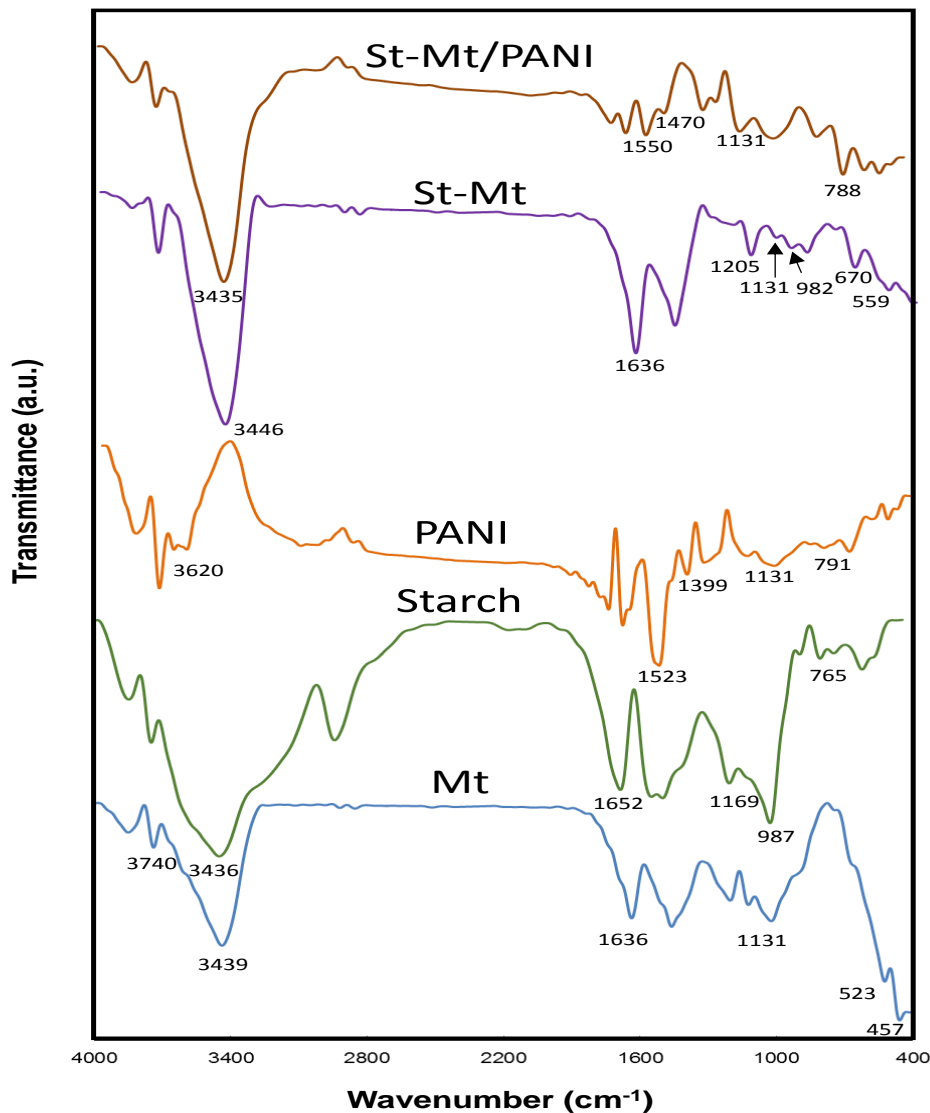
که در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب غلظت‌های Cr(VI) در محلول در زمان‌های ابتدایی و زمان t (mg/L)، V حجم محلول حاوی کروم شش ظرفیتی (L) و W مقدار ماده جاذب (g) می باشد [۱۴].

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- مطالعات FT-IR

اسپکتروسکوپی مادون قرمز انتقال فوریه (FT-IR) اطلاعات مفیدی را درباره پیوندهای شیمیایی، ساختار مولکولی و امتزاج پذیری ترکیبات در سیستم های چندجزئی فراهم می آورد. طیف FT-IR برای یک مخلوط فیزیکی از دو جزء امتزاج ناپذیر، مجموع طیف های انفرادی هر کدام از ترکیبات خواهد بود، در حالیکه برای اجزای با برهم کنش های الکترواستاتیک، تغییراتی در طیف ها از قبیل جابه جایی در باندهای جذبی، پهن شدگی باندها و یا ظهور باندهای جدید گواهی برای امتزاج پذیری اجزاء خواهد بود [۱۵].

در شکل ۱ طیف های FT-IR سدیم مونت موریلونیت، نشاسته خالص، پلی آنیلین، نانوکامپوزیت St-MMT و نانوکامپوزیت هیبریدی St-MMT/PANI آورده شده است. در طیف مربوط به سدیم مونت موریلونیت باند موجود در 457 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی Si-O-Si، باند موجود در 523 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی Si-O-Al، باند موجود در 1131 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Si-O، باند موجود در 1636 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی OH در H_2O ، باند موجود در 3439 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH در H_2O و باند موجود در 3740 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH سدیم مونت موریلونیت می باشد. پیک های جذبی موجود در نواحی 1523 cm^{-1} و 1399 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوند $\text{C}=\text{C}$ حلقه های کینوئیدی و پیوند $\text{C}=\text{C}$ حلقه های بنزوئیدی می باشند [۱۶]. این دو پیک جزو پیک های بارز پلی آنیلین می باشند. پیک جذبی اصلی پلی آنیلین خالص در ناحیه 3620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی NH، ناحیه 1131 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C-N آمین نوع دوم می باشد [۱۷]. ناحیه 791 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی CH می باشد. در طیف مربوط به نشاسته خالص، باندهای جذبی ویژه مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه OH به ترتیب در نواحی 3436 cm^{-1} و 1652 cm^{-1} ظاهر می شوند. ارتعاشات کششی پیوند C-O در گروه های C-O-H و C-O-C مربوط به حلقه گلوکز بدون آب در نواحی 1169 cm^{-1} و 987 cm^{-1} مشاهده می شوند. پیک مربوط به ارتعاش حلقه C-O-C در نشاسته نیز در 765 cm^{-1} دیده می شود [۱۸]. در طیف نانوکامپوزیت St-MMT تغییر مکان باند مربوط به گروه OH سدیم مونت موریلونیت به فرکانس بالاتر، 3446 cm^{-1} ، نشان دهنده برهم کنش بین نشاسته و سدیم مونت موریلونیت می باشد [۱۹]. باندهای جذبی مشخصه نشاسته در 3435 cm^{-1} ، سدیم مونت موریلونیت در 1131 cm^{-1} و پلی آنیلین در 1550 ، 1470 و 788 cm^{-1} در طیف نانوکامپوزیت هیبریدی St-MMT/PANI با کمی جابجایی دیده می شوند.

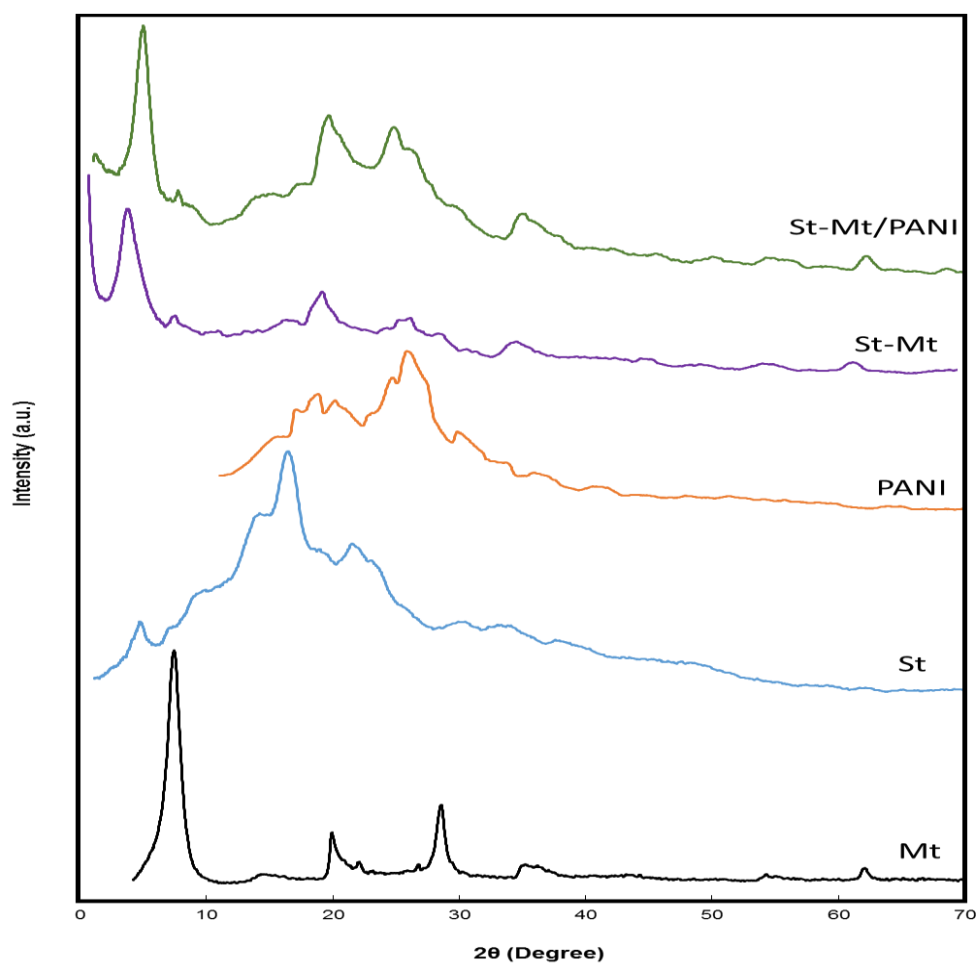


شکل ۱: طیف های FT-IR سدیم مونت موریلونیت، نشاسته خالص، پلی آنیلین، نانو کامپوزیت St-MMT و نانو کامپوزیت هیبریدی St-MMT/PANI

۳-۲- مطالعات XRD

روش پراش اشعه ایکس (XRD) یک تکنیک غیرمخرب برای تعیین فازهای کریستالی موجود در مواد جامد و آنالیز خواص ساختاری است. در شکل ۲ طیف های XRD نشاسته خالص، سدیم مونت موریلونیت، پلی آنیلین، نانو کامپوزیت St-MMT و نانو کامپوزیت هیبریدی St-MMT/PANI آورده شده است. طیف XRD پلی آنیلین ساختار نیمه کریستالی نشان می دهد. وجود پیک های تیز حاکی از آن است که پلی آنیلین در اثر دوپه شدن با هیدروکلریک اسید ساختار نیمه بلوری پیدا می کند که این امر به دلیل قرارگیری پروتون و در کنار آن آنیون کلرید بر روی نیتروژن ایمنی پلی آنیلین و افزایش فضای بین زنجیری پلیمر می باشد [۲۰]. پیک های پراش در زوایای $\theta = 19.07^\circ$ و $\theta = 25.08^\circ$ مربوط به پلی آنیلین امرالدین می باشند. پیک موجود در $\theta = 19.07^\circ$ مربوط به زنجیرهای به طور متناوب موازی با زنجیر پلیمر و پیک موجود در $\theta = 25.08^\circ$ می تواند به زنجیرهای

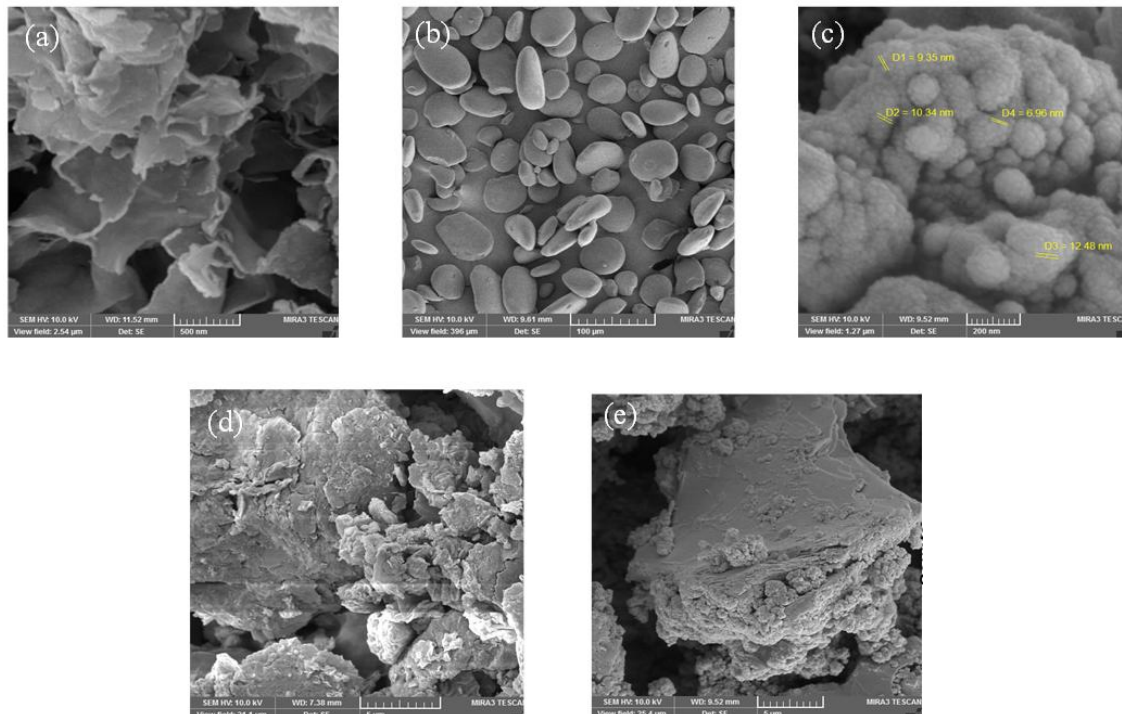
به طور متناوب عمود بر زنجیر پلیمر نسبت داده شود [۲۱]. در طیف XRD نشاسته خالص یک پیک مشخصه قوی در $\theta = 23/68^\circ$ و چند پیک با شدت متوسط در زوایای $5/51^\circ$ و $17/14^\circ$ ظاهر می شوند. پیک مشخصه سدیم مونت موریلونیت خالص در $\theta = 7/31^\circ$ ظاهر می شود که نشان دهنده فاصله لایه های سیلیکاتی برابر با $12/08 \text{ \AA}$ می باشد (این فاصله از رابطه براگ $n\lambda = 2d \sin \theta$ محاسبه می شود). الگوهای پراش XRD مشابه برای سدیم مونت موریلونیت در زوایای $\theta = 7/1^\circ$ و $\theta = 7/06^\circ$ با فاصله لایه های سیلیکاتی برابر با $12/55 \text{ \AA}$ در منابع بدست آمده است [۲۲]. در مورد نانوکامپوزیت St-MMT، پیک مشخصه خاک رس ($\theta = 7/31^\circ$) به زاویه پایین تر $\theta = 5/31^\circ$ تغییر مکان می دهد که نشان دهنده بین لایه ای شدن نشاسته در مجموعه های سیلیکاتی سدیم مونت موریلونیت است. الگوی XRD نانوکامپوزیت هیبریدی St-MMT/PANI ساختاری نیمه کریستالی نشان می دهد، درحالیکه پلی آنیلین خالص یک الگوی نیمه کریستالی دارد.



شکل ۲: طیف های XRD نشاسته خالص، سدیم مونت موریلونیت، پلی آنیلین، نانوکامپوزیت St-MMT و نانوکامپوزیت هیبریدی St-MMT/PANI

۳-۳- مطالعات SEM

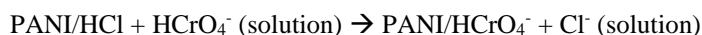
به منظور بررسی ویژگی‌های سطحی و مورفولوژی نمونه‌های سدیم مونت موریلونیت (MMT)، نشاسته (St)، پلی آنیلین خالص (PANI)، نانوکامپوزیت St-MMT و نانوکامپوزیت St-MMT/PANI تصویربرداری SEM انجام گرفت. این تصاویر در شکل‌های ۳(a-e) نشان داده شده است. تصویر SEM مربوط به سدیم مونت موریلونیت خالص (شکل ۳ a)، ساختار لایه لایه نشان می‌دهد که این ساختار در خاک رسی که تیمار نشده کاملاً متراکم بوده و لایه‌ها بر روی هم قرار گرفته‌اند. تصویر SEM نشاسته (شکل ۳ b)، دانه‌های کروی و عدسی مانند منظمی را در اندازه‌های $3.5-5 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد که سطح این دانه‌ها کاملاً صاف می‌باشد. پلی آنیلین (شکل ۳ c)، مورفولوژی کروی مانند با ابعاد ذرات کمتر از 100 nm را نشان می‌دهد و ساختار کلوخه‌ای دارد. تصاویر SEM نانوکامپوزیت St-MMT و نانوکامپوزیت St-MMT/PANI در شکل‌های ۳ (d و e)، آورده شده است. بعد از قرار گرفتن نشاسته در بین لایه‌های سیلیکاتی سدیم مونت موریلونیت، لایه‌های روی هم قرار گرفته خاک رس از همدیگر باز شده و فضایی در بین این لایه‌ها مشاهده می‌شود که نشاسته در آنها قرار می‌گیرد. در تصویر SEM مربوط به St-MMT/PANI، سطح نانوکامپوزیت پوشیده شده از ذرات پلی آنیلین دیده می‌شود. این پلیمریزاسیون آنیلین بر روی سطوح نانوکامپوزیت St-MMT منجر به تشکیل سطح متخلخل می‌شود. اندازه ذرات پلی آنیلین تشکیل یافته در محدوده $90-70 \text{ nm}$ می‌باشد.



شکل ۳: تصویر SEM مربوط به سدیم مونت موریلونیت (a)، نشاسته (b)، پلی آنیلین (c)، نانوکامپوزیت St-MMT (d) و نانوکامپوزیت St-MMT/PANI (e)

۳-۴- بررسی اثر pH بر حذف کروم شش ظرفیتی

pH محلول یکی از پارامترهای مهم در فرآیند جذب سطحی می باشد. از این رو تاثیر pH در جذب کروم (VI) توسط نانوکامپوزیت St-MMT/PANI در شرایط آزمایشگاهی دما: 25°C ، زمان تماس: ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه یون کروم (VI): 50 mg/L ، سرعت اختلاط: 200 rpm ، دوز جاذب: 0.3 gr ، حجم محلول: 50 ml بررسی گردید. نتایج (شکل ۴ a) نشان می دهد که حذف کروم (VI) به شدت وابسته به pH است و راندمان حذف در محلول های اسیدی بیشتر از محلول های خنثی و قلیایی می باشد. به طوریکه بالاترین راندمان در $\text{pH}=2$ برای جاذب St-MMT/PANI برابر $89/22\%$ می باشد. بنابراین، pH اولیه ۲ به عنوان مقدار مناسب برای جذب یون کروم (VI) گزارش شد. سه دلیل برای این پدیده گزارش شده است. دلیل اول این است که یون کروم در pH های اسیدی به صورت HCrO_4^- در محلول های آبی حضور دارد و به راحتی به Cr (III) احیا می شود. از طرفی در محلول های اسیدی اتم نیتروژن پلیمر پلی آنیلین پروتونه شده و باعث می شود سطح جاذب بار مثبت پیدا کند. وجود بار مثبت سبب می شود که آنیون های کرومات و دی کرومات از داخل محلول به سمت سطح جاذب مهاجرت کنند و جاذبه ای الکترواستاتیکی بین کروم (VI) با بار منفی و جاذب با بار مثبت ایجاد گردد. بعد از جذب سطحی کروم (VI) توسط گروه های غنی از الکترون پلی آنیلین به Cr(III) احیا شده و همزمان باعث اکسید پلی آنیلین و تبدیل آن به فرم پرنیگرآنیلین می گردد. همچنین پلی آنیلین در pH های اسیدی به فرم دوپه شده وجود دارد. بنابراین یکی دیگر از مکانیسم های احتمالی حذف Cr(VI) در محلول های اسیدی واکنش مبادله ای آنیون کوچک و متحرک Cl^- با آنیون دی کرومات می باشد [۲۳].



۳-۴- بررسی اثر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی

تأثیر غلظت اولیه محلول Cr(VI) در بازه ($10-200 \text{ mg/L}$) بر ظرفیت جذب Cr(VI) توسط نانوکامپوزیت St-MMT/PANI در شرایط آزمایشگاهی دما: 25°C ، زمان تماس: ۱۰ دقیقه، pH: ۲، سرعت اختلاط: 200 rpm ، دوز جاذب: 0.3 gr ، حجم محلول: 50 mL مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش ها در شکل ۴ (b) ارائه شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه محلول Cr(VI)، راندمان حذف Cr(VI) کاهش می یابد. این پدیده را می توان چنین توصیف کرد که با افزایش غلظت اولیه مقدار سایت های فعال در دسترس کم می شود در نتیجه راندمان حذف کاهش می یابد [۲۴]. بنابراین غلظت اولیه 10 mg/L به عنوان غلظت بهینه برای انجام سایر آزمایش ها انتخاب گردید.

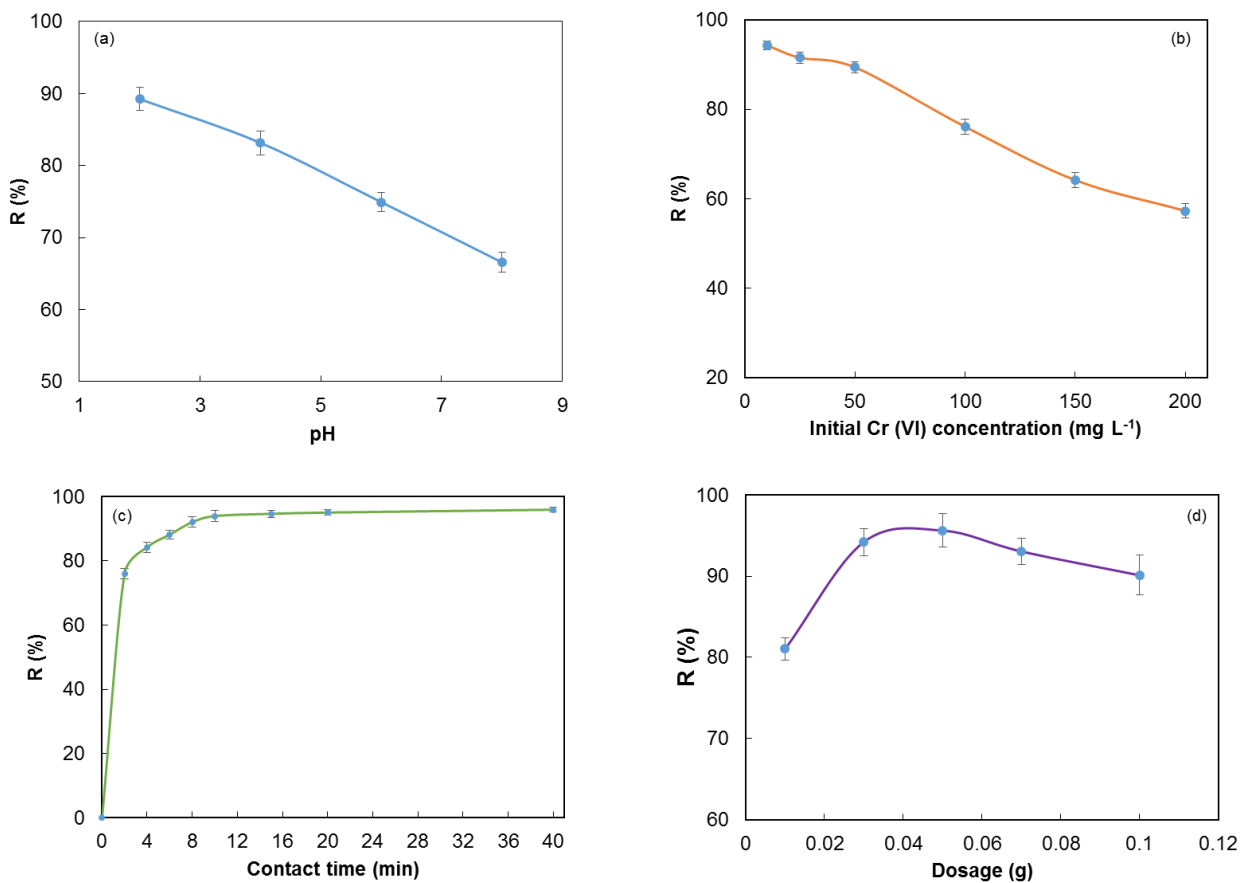
۳-۵- بررسی اثر زمان تماس بر حذف کروم شش ظرفیتی

تأثیر زمان تماس بر میزان جذب Cr(VI) توسط نانوکامپوزیت St-MMT/PANI در شرایط آزمایشگاهی دما: 25°C ، pH: ۲، غلظت اولیه: 10 mg/L ، سرعت اختلاط: 200 rpm ، دوز جاذب: 0.3 gr ، حجم محلول: 50 mL مورد بررسی قرار گرفت. نتایج

حاصل از آزمایش‌ها در شکل ۴ (c) ارائه شده است. مطابق شکل، جذب Cr(VI) به مقدار بیشینه‌ای رسیده و بعد از آن ثابت می‌ماند. این مقدار بیشینه همان زمان تعادل است. یعنی زمانیکه بین کروم (VI) جذب شده و کروم (VI) موجود در محلول تعادل برقرار می‌شود. بنابراین، می‌توان چنین نتیجه گرفت که سرعت اتصال Cr(VI) با جاذب در مراحل ابتدایی خیلی زیاد بوده و بعد از مدتی ثابت باقی می‌ماند. این سرعت ابتدایی بالا در ظرفیت اتصال بدلیل در دسترس بودن سایت‌های جذبی خالی زیاد در زمانهای ابتدایی می‌باشد. طبق نتایج بدست آمده زمان تعادل برای نانوکامپوزیت St-MMT/PANI، ۱۵ دقیقه می‌باشد. با کامپوزیت شدن سایت‌های فعال درگیر شده و زمان بیشتری برای حذف کروم (VI) نیاز است. با این حال کامپوزیت سنتز شده نسبت به بسیاری دیگر از نانوکامپوزیت‌های موجود در منابع سریع‌تر هستند. برای مثال زمان لازم برای حذف Cr(VI) توسط نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین-پلی اتیلن گلیکول ۳۰ دقیقه [۲۵]، نانوالیاف سدیم آلژینات-پلی آنیلین ۶۰ دقیقه [۲۶] و پلی آنیلین-کیتین ۶۰ دقیقه [۲۷] می‌باشد.

۳-۶- بررسی اثر مقدار جاذب بر حذف کروم شش ظرفیتی

تأثیر مقدار جاذب بر میزان حذف Cr(VI) توسط نانوکامپوزیت St-MMT/PANI در شرایط آزمایشگاهی دما: ۲۵°C، pH: ۲، غلظت اولیه: ۱۰ mg/L، سرعت اختلاط: ۲۰۰ rpm، حجم محلول: ۵۰ mL مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش‌ها در شکل ۴ (d) ارائه شده است. با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۰۵ گرم راندمان حذف افزایش یافت در حالیکه با افزایش مقدار از ۰/۰۵ تا ۰/۱ راندمان کاهش یافت. افزایش بازدهی جذب فرآیند جذب سطحی با افزایش مقدار جاذب ناشی از افزایش تعداد سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب می‌باشد [۲۸]. همچنین این پدیده نشان می‌دهد که پس از یک مقدار خاص از جاذب، ماکزیمم حالت جذب سطحی صورت می‌گیرد و پس از آن حتی با افزایش مقدار جاذب، مقدار یون فلز جذب شده به وسیله جاذب و یون آزاد درون محلول ثابت باقی می‌ماند که این حالت می‌تواند به دلیل تجمع جزئی جاذب در غلظت‌های بالا و در نتیجه اشباع شدن سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب باشد [۲۹].



شکل ۴: اثر pH (a)، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (b)، زمان تماس (c) و مقدار جاذب (d) بر روی حذف کروم (VI) توسط نانوکامپوزیت St-MMT/PANI

۴- نتیجه گیری

نتایج کار پژوهشی حاضر نشان داد که نانوکامپوزیت St-MMT/PANI یک جاذب ارزان، زیست سازگار و موثر در حذف کروم (VI) از محلول های آبی می باشد. مطالعات FT-IR برهم کنش بین گروه های عاملی پلیمر طبیعی نشاسته با سطوح با بار منفی MMT و پلی آنیلین را تأیید و تشکیل نانوکامپوزیت را اثبات نمود. مطابق نتایج آنالیز XRD، تغییر مکان پیک مشخصه خاک رس ($2\theta = 7.31^\circ$) به زوایای پایین تر در نانوکامپوزیت، افزایش فاصله لایه های سیلیکاتی و بین لایه ای قرار گرفتن نشاسته در مجموعه سیلیکاتی MMT را تأیید کرد. بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت با تصاویر SEM نشان داد که پلیمریزاسیون آنیلین بر روی سطح نانوکامپوزیت St-MMT انجام گرفته است. آزمایش های حذف Cr(VI) در سیستم ناپیوسته و با روش جذب سطحی انجام گرفت. نانوکامپوزیت St-MMT/PANI بدلیل اثر هم افزایی MMT و PANI خواص حذفی خوبی برای حذف Cr(VI) نشان داد. با بررسی تأثیر عوامل مختلف بر فرآیند جذب، بیشترین راندمان حذف با کاهش غلظت اولیه آلاینده و کاهش pH بدست آمد. مطالعه تاثیر pH نشان داد که کارایی جاذب سنتز شده به شدت وابسته به تغییرات pH است. فرآیند جذب حدوداً پس از ۱۵ دقیقه به حالت تعادل رسیده و در این زمان درصد حذف کروم (VI) در pH برابر ۲ و غلظت اولیه کروم ۱۰ mg/L

برابر ۸۹/۲۲٪ می باشد. با افزایش غلظت کروم (VI) در محلول، میزان جذب کاهش می یابد. این پدیده ناشی از کاهش مکان های موجود برای جذب بر روی سطح جاذب است که منجر به کاهش درصد حذف کروم می شود.

۵-مراجع

- [1] A. Avudainayagam, M. Megharaj, G. Owens, R.S. Kookana, D. Chittleborough, R. Naidu, Chemistry of chromium in soils with particular emphasis on tannery waste contaminated sites: a review , (2003).
- [2] A.M. Zayed, N. Terry, Chromium in the environment: factors affecting biological remediation, Plant and soil, **249** (2003) 139.
- [3] T. Becquer, C. Quantin, M. Sicot, J. Boudot, Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia, Science of the Total Environment, **301** (2003) 251.
- [4] J.R. Peralta-Videa, M.L. Lopez, M. Narayan, G. Saupe, J. Gardea-Torresdey, The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain, The international journal of biochemistry & cell biology, **41** (2009) 1665.
- [5] D. Sud, G .Mahajan, M. Kaur, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions–A review, Bioresource technology, **99** (2008) 6017.
- [6] J. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, A. García-Rubio, C. Gómez-Lahoz, C. Vereda-Alonso, Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron, Chemosphere, **74** (2009) 804.
- [7] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, Progress in polymer science, **30** (2005) 38.
- [8] X. Liu, W. Zhou, X. Qian, J. Shen, X. An, Polyaniline/cellulose fiber composite prepared using persulfate as oxidant for Cr (VI)-detoxification, Carbohydrate polymers, **92** (2013) 659.
- [9] R. Karthik, S. Meenakshi, Facile synthesis of cross linked-chitosan-grafted-polyaniline composite and its Cr (VI) uptake studies, International journal of biological macromolecules, **67** (2014) 210.
- [10] A. Olad, R. Nabavi, Application of polyaniline for the reduction of toxic Cr (VI) in water, Journal of hazardous materials, **147** (2007) 845.
- [11] A. Olad, Polymer/clay nanocomposites, in: Advances in diverse industrial applications of nanocomposites, InTech, 2011.
- [12] E. George, T. Sullivan, E. Park, Thermoplastic starch blends with a poly (ethylene-co-vinyl alcohol): processability and physical properties, Polymer Engineering & Science, **34** (1994) 17.
- [13] Y.-M. Wang, L. Duan, Y. Sun, N. Hu, J.-Y. Gao, H. Wang, X.-M. Xie, Adsorptive removal of Cr (VI) from aqueous solutions with an effective adsorbent: cross-linked chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations, Desalination and Water Treatment, **57** (2016) 10767.

- [14] N. Tang, C.-G. Niu, X.-T. Li, C. Liang, H. Guo, L.-S. Lin, C.-W. Zheng, G.-M. Zeng, Efficient removal of Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution with amino-and thiol-functionalized activated carbon: Isotherm and kinetics modeling, *Science of The Total Environment*, **635** (2018) 1331.
- [15] M.S. Pendekal, P.K. Tegginamat, Hybrid drug delivery system for oropharyngeal, cervical and colorectal cancer—in vitro and in vivo evaluation, *Saudi Pharmaceutical Journal*, **21** (2013) 177.
- [16] C. Dispenza, C.L. Presti, C. Belfiore, G. Spadaro, S. Piazza, Electrically conductive hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone), *Polymer*, **47** (2006) 961.
- [17] X. Li, M. Ju, X. Li, Chlorine ion sensor based on polyaniline film electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **97** (2004) 144.
- [18] H. Namazi, A. Dadkhah, M. Mosadegh, New biopolymer nanocomposite of starch-graft polystyrene/montmorillonite clay prepared through emulsion polymerization method, *Journal of Polymers and the Environment*, **20** (2012) 794.
- [19] H. Liu, D. Chaudhary, S.-i. Yusa, M.O. Tadé, Glycerol/starch/Na⁺-montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study, *Carbohydrate Polymers*, **83** (2011) 1591.
- [20] D. Chaudhuri, D. Sarma, BF₃-doped polyaniline: A novel conducting polymer, *Pramana*, **67** (2006) 135.
- [21] V. Janaki, K. Vijayaraghavan, B.-T. Oh, K.-J. Lee, K. Muthuchelian, A. Ramasamy, S. Kamala-Kannan, Starch/polyaniline nanocomposite for enhanced removal of reactive dyes from synthetic effluent, *Carbohydrate polymers*, **90** (2012) 1437.
- [22] H.X. Huang, K.K. Yang, Y.Z. Wang, X.L. Wang, J. Li, Synthesis, characterization, and thermal properties of a novel pentaerythritol-initiated star-shaped poly (p-dioxanone), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44** (2006) 1245.
- [23] R. Ansari, Application of polyaniline and its composites for adsorption/recovery of chromium (VI) from aqueous solutions, *Acta chimica slovenica*, **53** (2006) 88.
- [24] A. Rashidzadeh, A. Olad, Novel polyaniline/poly (vinyl alcohol)/clinoptilolite nanocomposite: dye removal, kinetic, and isotherm studies, *Desalination and Water Treatment*, **51** (2013) 7057.
- [25] M.R. Samani, S.M. Borghei, A. Olad, M.J. Chaichi, Removal of chromium from aqueous solution using polyaniline–poly ethylene glycol composite, *Journal of Hazardous Materials*, **184** (2010) 248.
- [26] R. Karthik, S. Meenakshi, Removal of Cr (VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers, *International journal of biological macromolecules*, **72** (2015) 711.
- [27] R. Karthik, S. Meenakshi, Synthesis, characterization and Cr (VI) uptake study of polyaniline coated chitin, *International journal of biological macromolecules*, **72** (2015) 235.
- [28] P. Salaryan, F. Mokari, M.S. Mohammadnia, M. Khalilpour, The Survey of Linear and non-Linear Methods of Pseudo-Second Order Kinetic in Adsorption of Co (II) from Aqueous Solutions (2014).

[29] R. Nithya, T. Gomathi, P. Sudha, J. Venkatesan, S. Anil, S.-K. Kim, Removal of Cr (VI) from aqueous solution using chitosan-g-poly (butyl acrylate)/silica gel nanocomposite, International journal of biological macromolecules, **87** (2016) 545.