مجله علوم و تکنولوژی پلیمر ، سال نوزدهم،
شماره ۲، صفحه ۱۴۱-۱۳۷، ۱۳۸۵
ISSN : 1016-3255

زدودن کروم از پساب صنایع آبکاری با استفاده از پلیمرهای رسانا

Chromium Removal from Chromium-plating Industry Waste Water Using Conductive Polymers

حسین عیسی زاده[1*]، مجید ریاحی سامانی[2]

مازندران، بابل، دانشگاه مازندران، ۱ ـ دانشکده مهندسی شیمی، ۲ ـ دانشکده مهندسی عمران، صندوق پستی ۴۸۴

دریافت: ۸۴/۴/۲۸، پذیرش: ۸۴/۹/۲۹

چکیده

در این پژوهش، اثر پلیمرهای رسانا در زدودن کروم از پساب صنایع آبکاری بررسی و نتایج حاصل با جاذبهای مختلف مقایسه شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد پلی‌آنیلین با ۵۹/۶ درصد حذف، کارایی مطلوبی در حذف یون کروم دارد. ولی، در شرایط یکسان با پلی‌پیرول حذف یون کروم از پساب صنایع آبکاری فقط مقدار ۸/۲ درصد است. اثر کامپوزیت پلیمرهای رسانا در حذف کروم بررسی شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد کامپوزیت پلیمرهای رسانا با پلی‌وینیل الکل درصد حذف کروم را افزایش می‌دهد. کامپوزیت پلی آنیلین و کوارتز درصد حذف کروم از پساب را نسبت به حالتی که پلی آنیلین خالص مصرف می‌شود کاهش می‌دهد، ولی در کامپوزیت پلی‌پیرول و کوارتز درصد حذف کروم از پساب نسبت به حالتی که پلی پیرول خالص مصرف شده افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، کامپوزیت، زدودن کروم، پساب صنایع آبکاری

Key Words

polyaniline, polypyrrole, composite, chromium removal, chromium-plating industry waste water

مقدمه

فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های مهمی هستند که امروزه غلظت آنها در محیط زیست با گسترش شهرها و توسعه صنایع رابطه مستقیم داشته، به طور پیوسته زیانها و آثار سوء این مواد بر محیط زیست و سلامت انسانها روشن‌تر می‌شود [۱].

یکی از مهمترین فلزات سنگین کروم است. کروم از عناصر انتقالی گروه VIB جدول تناوبی است و در طبیعت پراکندگی زیادی دارد. اصولاً کروم به طور طبیعی در آب وجود ندارد و از آلودگی صنعتی حاصل از پساب کارگاههای آبکاری، دباغی و رنگسازی به

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: eisazadeh@hotmail.com

شکل کرومات و بی کرومات وارد جریان آب می شود [۲].

روشهای مختلفی از جمله رسوب دهی شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی، اسمز معکوس برای حذف یون کروم از پسابهای صنعتی وجود دارد[۳]. در میان روشهای یاد شده روش جذب سطحی بیشتر مطالعه شده است. در سالهای گذشته پژوهشهایی برای یافتن جاذبهای جدید برای حذف کروم از پسابهای صنعتی انجام گرفته است [۱۰-۴].

از مهمترین پلیمرهای رسانا می توان پلی پیرول (PPy) و پلی آنیلین (PAn) را نام برد. برای تهیه کامپوزیت پلیمرهای رسانا با موادی از قبیل پلی وینیل الکل [۱۱،۱۲]و همچنین تهیه کامپوزیتهایی که در آب محلولند، تلاشهای زیادی انجام شده است[۱۵-۱۳].

پلیمرهای رسانا برای جداسازی گازها [۱۶،۱۷] به عنوان پوشش روی فولاد و سایر فلزات به منظور محافظت در برابر خوردگی [۱۸] و پوشش روی اجسامی از قبیل سیلیکا و به عنوان پوشش ضد الکتریسیته ساکن استفاده می شوند [۱۹،۲۰]. پلیمرهای رسانا و کامپوزیتهای آنها به عنوان حسگر [۲۱،۲۲] و در جداسازی فلزات گران قیمت و سنگین [۲۵-۲۳]، گازها و مایعات از قبیل الکلها و اسیدهای آلی بکارگرفته می شوند [۲۸-۲۶]. در این مقاله بررسی اثر پلی آنیلین و پلی پیرول و کامپوزیتهای آنها برای زدودن یون کروم از پساب صنایع آبکاری مطالعه و نتایج با جاذبهای سطحی مختلف مقایسه شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش تمامی آزمایشها روی پساب صنایع آبکاری انجام شده است. در پساب مورد استفاده pH برابر ۲/۴ و غلظت یون کروم ۲۸ ppm بود. همه مواد مورد آزمایش با درجه خلوص زیاد و بدون خالص سازی بیشتر مصرف شده‌اند به جز مونومر پیرول و آنیلین که قبل از استفاده، تقطیر و در یخچال نگهداری شدند. برای تهیه محلولها از آب مقطر یون زدوده استفاده شده است. پتاسیم یدات، آهن (III) کلرید آبدار، پلی وینیل الکل ($\overline{M}_w$ = ۷۲۰۰۰ ،PVA)، سولفوریک اسید، مونومرهای پیرول و آنیلین همگی از شرکت Merck تهیه شدند. رزینهای کاتیونی پیرولیت ۳۰۲ و آمبرجت به ترتیب ساخت شرکتهای Porulit انگلیس و Amberjet فرانسه همچنین، پودر کوارتز (خاک فولر) از شرکت Fluka بکار برده شدند.

دستگاهها

برای انجام آزمایشها همزن مغناطیسی مدل MR ۲۰ ساخت صنایع آموزشی ایران، ترازوی تجزیه‌ای مدل FR ۲۰۰ ساخت ژاپن، دستگاه جذب اتمی Perkin-Elmer مدل ۲۳۸۰ ساخت آمریکا و pH مترمدل ۲۰۰۲ شرکت Hanna ساخت ایتالیا بکار گرفته شد.

روشها

تهیه پلی آنیلین به روش شیمیایی

برای تهیه نمونه‌ای از پلی‌آنیلین ۰/۳ g پتاسیم یدات به ۵۰ mL سولفوریک اسید ۱ M اضافه و با همزن مغناطیسی محلول یکنواختی حاصل شد . حین همزدن محلول ۰/۵ mL مونومر تازه تقطیر شده آنیلین به آن اضافه شد. واکنش در دمای محیط و به مدت ۵ h ادامه یافته، پلیمر حاصل با کاغذ صافی جدا و پس از چند مرتبه شستشو با آب مقطر در دمای محیط خشک و پس از تعیین وزن (بازده واکنش حدود ۸۰ درصد) مصرف شد.

تهیه پلی پیرول به روش شیمیایی

برای تهیه نمونه‌ای از پلی پیرول ابتدا ۲/۴ g آهن (III) کلرید در ۵۰ mL آب مقطر حل و محلول یکنواختی حاصل شد. ۰/۵ mL مونومر پیرول تازه تقطیر شده پس از صاف شدن به محلول آبی کلرید که با همزن مغناطیسی در حال همزدن بود، اضافه شد. واکنش در دمای محیط و به مدت ۵ h ادامه یافت و پلیمر حاصل با کاغذ صافی جدا و پس از چند مرتبه شستشو با آب مقطر، در دمای محیط خشک و پس از تعیین وزن (بازده واکنش حدود ۹۰ درصد) مصرف شد.

تهیه کامپوزیتهای پلی آنیلین و پلی پیرول

کامپوزیتهای پلیمرهای رسانا (پلی پیرول و پلی آنیلین) با پلی وینیل الکل و خاک فولر به عنوان ماده افزودنی تهیه شد که شرایط تهیه آنها در جدول ۱ خلاصه شده است. روش تهیه کامپوزیتها مثل تهیه پلیمر بود فقط قبل از اضافه کردن مونومر، ابتدا ماده افزودنی به محلول اضافه شد و ضمن همزدن تا رسیدن به محلول یکنواخت، مونومر به آن اضافه و مانند روش قبل پلیمر تهیه شد. بازده واکنش برای پیرول حدود۹۳ درصد و برای آنیلین هنگامی که از PVA به عنوان ماده افزودنی استفاده می شود ۸۲ درصد است.

روش جداسازی کروم از پساب

برای جداسازی کروم از پساب از راکتور اختلاط کامل ناپیوسته (completly mixed batch reactor, CMBR)استفاده شد [۲۹]. به این منظور mL ۱۰۰ از پساب را داخل بشر آزمایشگاهی ریخته، ۰/۵ g جاذب به آن اضافه شد و با همزن مغناطیسی با دور ۳۰۰ rpm به مدت ۳۰ min

جدول ۱ شرایط تهیه کامپوزیت پلیمرهای رسانا در مدت زمان h ۵ در محلول آبی و دمای محیط.

کامپوزیتهای پلی پیرول		کامپوزیتهای پلی آنیلین	
کامپوزیت کوارتز	کامپوزیت پلی وینیل الکل	کامپوزیت کوارتز	کامپوزیت پلی وینیل الکل
کوارتز (خاک فولر) ۵۰ g/L مونومر پیرول ۰/۱۵ mol/L آهن (III) کلرید ۴۸ g/L	پلی وینیل الکل ۷/۵ g/L مونومر پیرول ۰/۱۵ mol/L آهن (III) کلرید ۴۸ g/L	کوارتز (خاک فولر) ۵۰ g/L مونومر آنیلین ۰/۱۰۷ mol/L پتاسیم یدات ۶ g/L	پلی وینیل الکل ۷/۵ g/L مونومر پیرول ۰/۱۰۷ mol/L پتاسیم یدات ۶ g/L

اختلاط انجام شد. سپس، با عبور دادن محلول از کاغذ صافی جاذب را از محلول جدا کرده، غلظت کروم در محلول زیر صافی با دستگاه جذب اتمی تجزیه شده است. برای مقایسه کارایی جاذبهای مختلف، کلیه شرایط واکنش از قبیل دما، زمان تماس، مقدار جاذب، pH، سرعت همزن و حجم پساب برای همه نمونه ها یکسان انتخاب شده است.

درجه‌بندی دستگاه جذب اتمی و رسم نمودار آن

برای درجه بندی دستگاه ۵ نمونه استاندارد به غلظتهای ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ppm ۱۰۰ تهیه و مقدار جذب متناظر با هر کدام از غلظتها در دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و ثبت شد. سپس با رسم نمودار مقدار جذب برحسب غلظت نمونه‌های استاندارد، بهترین خط از این نقاط عبور داده شده است. جدول ۲ مقدار جذب کروم را برای محلولهای استاندارد و شکل ۱ نمودار درجه‌بندی دستگاه جذب اتمی را نشان می‌دهد. پس از تهیه نمودار درجه‌بندی، نمونه‌های اصلی پساب و نمونه‌های زدوده شده وارد دستگاه و مقدار جذب متناظر با آنها خوانده شد. با توجه به نمودار درجه‌بندی، مقدار غلظت کروم در پساب اصلی و نمونه‌های زدوده شده مطالعه شد.

نتایج و بحث

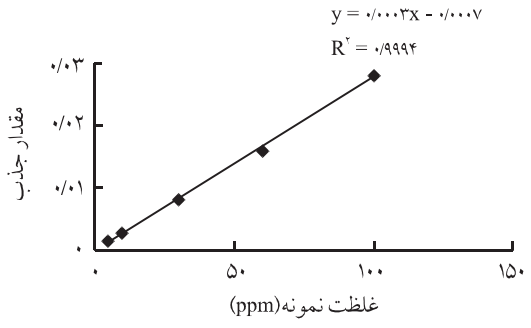
اثر جاذبهای سطحی مختلف و مبادله کننده‌های کاتیونی در جدول ۳ خلاصه شده است .مطابق جدول حداکثر حذف مربوط به مبادله کننده کاتیونی نوع پیرولیت ۳۰۲ با ۸۵/۷ درصد و حداقل مربوط به کوارتز (خاک فولر) با ۱۴/۳ درصد است. همچنین، اثر پلی آنیلین و پلی پیرول برای حذف کروم از پساب بررسی و نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است. همان طور که در جدول مشاهده می شود پلی آنیلین با ۵۹/۶ درصد کارایی بهتری نسبت به پلی پیرول با ۸/۲ درصد برای حذف کروم از پساب داشته است. با توجه به جدول ۳ الویت حذف کروم برای جاذبهای مختلف و پلیمرهای رسانا به شرح زیر خلاصه شده است:

طبق این نتایج پلی پیرول کمترین درصد حذف و پلی آنیلین درصد حذف بسیار خوبی دارد.

اثر کامپوزیتهای پلی آنیلین و پلی پیرول برای جداسازی کروم از پساب مطالعه و نتایج در جدول ۳ خلاصه شده است. مطابق جدول زمانی که کامپوزیت پلی وینیل الکل با پلی آنیلین و پلی پیرول تهیه می شود کامپوزیت حاصل درصد بیشتری از کروم را در پساب حذف می کند، به طوری که کامپوزیت پلی آنیلین ۷۳/۹ درصد و کامپوزیت پلی پیرول ۳۲/۲ درصد کروم را از پساب حذف می کند. پلی وینیل الکل ماده‌ای پایدار ساز است و روی اندازه، شکل و یکنواختی پلیمر حاصل اثر می گذارد [۱۵-۱۳] زیرا، مواد افزودنی می توانند به طور فیزیکی جذب پلیمر در حال رشد شده یا به طور شیمیایی با ذره پلیمر در حال رشد پیوند برقرار کنند[۱۳]. برای کامپوزیت کوارتز (خاک فولر) و پلی آنیلین

جدول ۲ مقدار جذب کروم در محلولهای استاندارد کروم برحسب ppm.

مقدار جذب (y)	غلظت محلول تهیه شده (ppm) (x)
۰/۰۰۱	۵
۰/۰۰۲	۱۰
۰/۰۰۸	۳۰
۰/۰۱۶	۶۰
۰/۰۲۸	۱۰۰



شکل ۱ نمودار درجه بندی دستگاه جذب اتمی.

جدول ۳ اثر جاذبهای سطحی مختلف در حذف کروم از پساب به غلظت ppm ۲۸.

جاذب	مقدار حذف (٪)	غلظت نهایی کروم پس از حذف (ppm)
مبادله کننده کاتیونی پیرولیت ۳۰۲	۸۵/۷	۴
مبادله کننده کاتیونی آمبرجت	۷۹/۶	۵/۷
آنتراسیت	۱۷/۹	۲۳
بنتونیت	۳۲/۱	۱۹
کوارتز (خاک فولر)	۱۴/۳	۲۴
پلی آنیلین	۵۹/۶	۱۱/۳
پلی پیرول	۸/۲	۲۵/۷
مخلوط پلی آنیلین و پلی پیرول به نسبت وزنی ۱:۱	۳۲/۱	۱۹
مخلوط پلی آنیلین و پلی پیرول به نسبت وزنی ۳:۱	۱۲/۸	۲۴/۴
کامپوزیت پلی آنیلین و پلی وینیل الکل	۷۳/۹	۷/۳
کامپوزیت پلی آنیلین و کوارتز (خاک فولر)	۲۹/۶	۱۹/۷
کامپوزیت پلی پیرول و پلی وینیل الکل	۳۲/۱	۱۹
کامپوزیت پلی پیرول و کوارتز (خاک فولر)	۱۷/۱	۲۳/۲

مقدار حذف کروم به ۲۹/۶ درصد کاهش و برای کامپوزیت پلی پیرول و کوارتز مقدار حذف کروم به ۳۲/۱ درصد افزایش یافته است.

نتیجه‌گیری

کامپوزیت پلیمرهای رسانا با مواد مختلف را که در محلول آبی و غیرآبی کارایی دارند می‌توان به طور گسترده تهیه کرد. به همین دلیل ممکن است بتوان برای جداسازی فلزات گران از پلیمرهای رسانا و کامپوزیت آنها استفاده کرد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد در میان پلیمرهای رسانا پلی آنیلین با ۵۹/۶ درصد حذف کروم از پساب صنایع آبکاری کارایی مطلوبی دارد، ولی پلی پیرول با ۸/۲ درصد حذف کروم کمترین درصد حذف در میان جاذبهای مختلف را داراست. کامپوزیت پلی آنیلین و پلی پیرول با پلی وینیل الکل درصد حذف بیشتری را نشان می دهد که به دلیل نوع، اندازه و شکل شناسی کامپوزیت حاصل است. در کامپوزیت پلی آنیلین و کوارتز درصد حذف کاهش ولی برای کامپوزیت پلی پیرول و کوارتز درصد حذف افزایش یافته است. رده بندی حذف کروم از پساب را می‌توان برای کامپوزیتهای پلیمرهای رسانا به شکل زیر خلاصه کرد:

کامپوزیت پلی آنیلین و کوارتز < پلی آنیلین < کامپوزیت پلی آنیلین با پلی وینیل الکل

پلی پیرول < کامپوزیت پلی پیرول با کوارتز < کامپوزیت پلی پیرول با پلی وینیل الکل

مراجع

1. Harrison R.M., *Understanding our Environment*, Royal Society Chemistry, Edinburgh, UK, 52, 1999.
2. Duffus .J.H, *Environment Toxicology* (Resources and Environmental Sciences Series), Edward Arnold, UK, 164, 1983.
3. Selvaraj K., Chandramohan V. and Pattebhi S., Removal of Hexavalent Chromium Using Distillery Sludge, *Bioresour. Technol*., **89**, 207-211, 1997.
4. Tobin J.M. and Roux J.C., Mucor Biosorbent for Chromium Removal from Tanning Effluent, *Water Res.*, **32**, 1407-1416, 1998.
5. Selvi K., Pttabhi S. and Adirvelu K., Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Adsorption on Activated Carbon,

Bioresour. Technol., **80**, 87-89, 2001.

6. Kozlowski A. and Walkoriak W., Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Polymer Inclusion Membranes, *Water Res.,* **36**, 4870-4876, 2002.
7. Liu M., Zhang H., Zhang X., Deng U., Liu W. and Zhan H., Removal and Recovery of Chromium (III) from Aqueous Solutions by a Spheroidal Cellulose Adsorbent, *Water Env. Res.*, **73**, 322-328, 2001.
8. Babel S. and Kurniawan T.A., Cr(VI) Removal from Synthetic Waste Water Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan, *Chemosphere*, **54**, 951-967, 2004.
9. Kobya M., Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies, *Biosour. Technol*., **91**, 317-321, 2004.
10. Aggarwal D., Goyal M. and Bansai R.C., Adsorption of Chromium by Activated Carbon from Aqueous Solution, *Carbon*, **37**, 1989-1997, 2004.
11. Bondarenko V.E., Zhuravlev T.S., Efimov O.N. and Nikolaeva G.V., Pulsed Photoconductivity in Composite Polyaniline-Polyvinyl Alcohol Films, *Synth. Met*., **102**, 1228-1229, 1999.
12. Campomanes R., Bittencour E.Y. and Campos J.S.C., Study of Conductivity of Polypyrrol-polyvinyl Alcohol Composites Obtained Photochemically, *Synth. Met*., **102**, 1230-1231, 1999.
13. Aldissi M. and Armes S.P., Colloidal Dispersion of Conducting Polymers, *Prog. Org. Coat*., **19**, 21-58, 1991.
14. Eisazadeh H., Spink G. and wallace G.G., Electrodeposition of Polyaniline and Polyaniline Composites from Colloidal Dispersions, *Polym. Int*., **37**, 87-91, 1995.
15. Eisazadeh H., Spinks G. and Wallace G.G., Electrochemical Properties of Conductive Electroactive Conductive Polymeric Colloids, *Mater. Forum*, **16**, 341-344, 1992.
16. Anderson M.R., Matters B.R.., Reiss H. and Kaner R.B., Conjugated Polymer Films for Gas Separating, *Science*, **252**, 1412-1414, 1991.
17. Kuwabata S. and Martin C.R., Investigation of the Gas Transport Properties of Polyaniline, *J. Membrane Sci*., **91**, 1-12, 1994.
18. Wessling B., Passivation of Metals by Coating with Polyaniline, *Adv. Mater*., **6**, 226-228, 1994.
19. Armes S.P., Gattesfed S.,Berry J.G., Garzon F. and Agnew S.F., Conducting Polymer Colloidal Silica Composites, *Polymer*, **32**, 2325-2330, 1991.
20. Ohtani A., Abe M., Ezoe M., Doi T., Miyata T. and Mijake A. 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, 1993.
21. Matsuguchi M., Io G., Sugiyama G. and Sakai Y., Effect of NH_3 Gas on the Electrical Conductivity of Polyaniline Blend Films, *Synth. Met*., **128**, 15-19, 2002.
22. Guernion N., Ewen R.J., Pihlainen K., Ratcliffe N.M. and Teare G.C., The Fabrication and Characterization of a Highly Sensitive Polypyrrole Sensor, *Synth. Met*., **126**, 301-310, 2002.
23. Neoh K.G., Tan K.K., Goh P.L., Huang S.W., Kang E.T. and Tan K.L., Electroactive Polymer-SiO_2 Nanocomposites for Metal Uptake, *Polymer*, **40**, 887-893, 1999.
24. Gupta R.K., Singh R.A. and Dubey S.S., Removal of Mercury Ions from Aqueous Solutions by Composite of Polyaniline with Polystyrene, *Seperat. Purificat. Technol*., **38**, 225-232, 2004.
25. Pickup N.L., Shapiro J.S. and Wong D.K., Extraction of Silver by Polypyrrole Films Upon a Base-acid Treatment, *Anal. Chim. Acta.*, **364**, 41-51, 1998.
26. Kaner R.B., Gas, Liquid and Enantiometric Separations Using Polyaniline, *Synth. Met*., **125**, 65-71, 2001.
27. Bai R. and Zhang X., Polypyrrole Coated Granules for Humic Acid Removal, *J. Colloid Interface Sci*., **243**, 52-60, 2001.
28. Zhou M., Persin M. and Sarrazin J., Methanol Removal from Organic Mixtures by Pervaporation Using Polypyrrole Membranes, *J. Membrane. Sci*., **117**, 303-309, 1996.
29. Reynolds T.D., *Functional and Processing Units in Environmental Engineering,* 2nd ed., Scientific Publication Institute, USA, 1995 (Translated by Turkian A., Persian, 865, Sharif University, 2000).