

سنتز نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی بر پایه کلاژن با استفاده از مونت‌موریلونیت و مطالعه رفتار جذب سطحی کادمیم از محلول‌های آبی

غلام باقری مرندی*^۱، زهره پیوند کرمانی^۲، مهران کردتبار^۲

۱- کرج، دانشگاه تهران، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، گروه مهندسی علوم خاک، صندوق پستی ۴۱۱۱
۲- کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۱۳-۳۱۴۸۵

دریافت: ۹۱/۸/۲۳، پذیرش: ۹۲/۱/۱۸

چکیده

در این مطالعه، نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی جدیدی بر پایه کلاژن با استفاده از کولیم‌های آکریل آمید و مالئیک انیدرید و مقادیر مختلف نانوذرات مونت‌موریلونیت در مجاورت متیلن بیس‌آکریل آمید (MBA) و آمونیوم پرسولفات (APS) به ترتیب به عنوان شبکه‌ساز و آغازگر تهیه شدند. اثر مقدار خاک بر رفتار تورمی نمونه‌ها بررسی شد. نتایج مشخص کرد، نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی در مقایسه با هیدروژل‌های بدون خاک، رفتار تورمی بهتری نشان می‌دهند. همچنین نتایج بررسی محتوای ژل نشان داد، نفوذ مونت‌موریلونیت سبب افزایش محتوای ژل می‌شود. رفتارهای جذب یون فلز سنگین از محلول‌های آبی با تغییر پارامترهای مختلف مانند pH، زمان، غلظت اولیه یون فلزی و نیز مقدار مونت‌موریلونیت نانوکامپوزیت‌های سنتز شده بررسی شد. داده‌های تجربی نشان داد، جذب سطحی یون کادمیم با افزایش غلظت اولیه این یون در محلول و مقدار خاک نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین نتایج مشخص کرد، بیش از ۸۸٪ ظرفیت جذب یون کادمیم نمونه‌ها تقریباً در ۱۰ دقیقه اولیه جذب قابل دستیابی است. گروه‌های عاملی هیدروژل‌های تهیه شده، قابلیت کی‌لایت شدن با یون فلزی را نشان می‌دهند و خواص جذب را بهبود می‌بخشند. بنابراین، مواد مزبور می‌توانند به عنوان جاذب‌های سریع و پرظرفیت برای فرایندهای زدایش یون کادمیم استفاده شوند. ساختار نمونه‌ها به وسیله پراش پرتو X (XRD)، روش تجزیه گرماوزنی (TGA) و طیف‌سنجی زیرقرمز (IR) شناسایی شد. پراش پرتو X نانوکامپوزیت‌ها نشان داد، فاصله لایه‌های داخلی مونت‌موریلونیت تغییر کرده است و صفحات خاک ورقه‌ای شده‌اند. همچنین با افزایش مقدار خاک، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها به وضوح بهبود یافته است.

واژه‌های کلیدی

هیدروژل،
نانوکامپوزیت،
کلاژن،
جذب سطحی کادمیم،
مونت‌موریلونیت

مقدمه

هیدروژل ها شبکه های پلیمری آب دوستی هستند که قابلیت نفوذ و نگه داری مقدار زیادی آب و محلول های آبی را حتی زیر فشار دارند. اتصالات عرضی به عنوان عامل شبکه ای شدن هیدروژل ها یکی از اثرگذارترین عوامل در خواص تورمی و استحکامی هیدروژل هاست. این ترکیبات به شرایط محیطی مانند pH، دما و قدرت یونی محلول حساس اند. برخی محدودیت ها سبب شده است، به منظور تقویت خواص مکانیکی و گرمایی هیدروژل ها مواد کامپوزیتی از آنها ساخته شود. از جمله ذراتی در مقیاس نانومتر (مثل انواع خاک های رس) به عنوان مواد پرکننده و تقویت کننده به هیدروژل ها افزوده شده و نانوکامپوزیت های هیدروژلی تهیه شده اند [۴-۱]. خاک های رس ساختاری لایه ای دارند که در اثر نفوذ به هیدروژل ها و تشکیل نانوکامپوزیت کاملاً از یکدیگر جدا شده و در ماتریس پلیمر پخش می شوند [۶، ۵]. نانوکامپوزیت های هیدروژلی به طور معمول در بسیاری از زمینه ها از جمله کشاورزی، مهندسی بافت و همچنین برای حذف برخی آلاینده های زیست محیطی مثل یون های فلزات سنگین [۱۰-۷] و رنگینه های سنتزی [۱۴-۱۱] از محلول های آبی استفاده می شوند.

ورود آلاینده ها با منشأ انسانی مانند فلزات سنگین در محیط زیست، به عنوان خطری جدی برای حیات محیط زیست به شمار می آید. مقدار فلزات ورودی به داخل محیط زیست بسیار فراتر از مقداری است که به وسیله فرایندهای طبیعی حذف می شوند. بنابراین، تجمع فلزات سنگین در محیط زیست قابل ملاحظه است. بسیاری از این عناصر نه تنها برای جانداران ضروری نیستند، بلکه بسیار هم سمی اند. ارگانسیم های زنده به مقادیر بسیار کمی از فلزات سنگین برای ادامه رشد و بقا نیاز دارند. اگر مقادیر این فلزات از حداقل مورد نیاز و ضروری افزایش یابد، باعث اختلال در رشد می شود. فلزات سنگینی مانند جیوه، سرب و کادمیم عناصر حیاتی نبوده و آثار سودمندی بر حیات ارگانسیم های زنده ندارند. به طوری که تجمع آنها در بدن موجودات زنده به ویژه پستانداران باعث بروز بیماری های خطرناکی می شود [۱۷-۱۵]. اثر فلزات سنگین روی انسان متفاوت بوده و عمده ترین آن مربوط به بروز اختلالات عصبی است. فلزات سنگین جایگزین سایر املاح و مواد معدنی مورد نیاز در بدن نیز می شوند. مثلاً در شرایط کمبود روی در مواد غذایی، کادمیم جایگزین آن می شود. به طور کلی، اختلالات عصبی (پارکینسون، آلزایمر، افسردگی و اسکیزوفرنی)، سقط جنین، انواع سرطان ها، آسیب به کبد، کلیه و مغز، کاهش آستانه تحمل، کاهش حافظه و در موارد حاد مرگ از نتایج آثار ورود فلزات سنگین به بدن انسان است [۱۸].

روش های مختلفی برای حذف فلزات سنگین و خارج کردن این ترکیبات از محیط، از جمله پساب های صنعتی وجود دارد که به طور عمده شامل روش های شیمیایی، روش های تبادل یون و اسمز معکوس است [۱۹]. روش دیگر پالایش فلزات سنگین که در این پژوهش بحث می شود، استفاده از نانوکامپوزیت های هیدروژلی است. گروه های عاملی موجود در نانوکامپوزیت با یون های فلزی کمپلکس تشکیل می دهند و در نتیجه موجب حذف یون های فلزی از پساب می شوند [۲۰، ۷]. گروهی از پژوهشگران جذب یون فلزی کادمیم را با کامپوزیت هیدروژلی بر پایه خاک مونت موریلونیت به همراه مونومرهای آکریل آمید و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید بررسی کردند [۹]. جذب یون کادمیم به وسیله کامپوزیت هیدروژلی بر پایه خاک بتونیت به همراه مونومر آکرلیک اسید را Bulut و همکاران مطالعه کردند [۸]. Paulino و همکاران حذف یون کادمیم را به وسیله هیدروژلی شامل مونومرهای آکرلیک اسید و گلیسیدیل متاکریلات به همراه پایه طبیعی کیتوسان ارزیابی کردند [۷]. در این پژوهش، نانوکامپوزیت های هیدروژلی با استفاده از مونومرهای آکریل آمید و مالئیک انیدرید و مقادیر متفاوتی از خاک رس مونت موریلونیت سنتز و قابلیت نمونه های حاصل برای حذف یون فلزی کادمیم از محلول های آبی بررسی شده است.

تجربی

مواد

کلاژن آبکافت شده از شرکت پروار نوین (تهران)، آکریل آمید، متیلن بیس آکریل آمید، آمونیوم پرسولفات و سدیم هیدروکسید از شرکت Merck، مالئیک انیدرید (MAN) نوع صنعتی و نانوذرات خاک رس مونت موریلونیت از شرکت Southern Clay Products تهیه شد.

دستگاه ها

برای طیف سنجی زیرقرمز، دستگاه FTIR مدل Perkin Elmer Precisely-100 ساخت آمریکا، بررسی پراش پرتو X، دستگاه XRD مدل Philips X'pert ساخت هلند، اندازه گیری مقدار جذب یون کادمیم، دستگاه جذب اتمی مدل Thermo-S Series ساخت انگلستان، pH سنج مدل Metrohm-800 ساخت آمریکا و همچنین دستگاه تجزیه گرماوزنی Mettler ساخت انگلستان و همزن مغناطیسی مدل IKA-WERKE D-79219 Staupen ساخت آلمان به کار گرفته شد.

روش‌ها

سنتز هیدروژل پایه (بدون نانوذرات خاک‌کرس) و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی

1/00 g کلاژن آبکافت شده به همراه 30 mL آب مقطر به بالن دودخانه 250 mL مجهز به همزن مغناطیسی منتقل شد. پس از گذشت زمان مناسب در دمای 80°C مقادیر 3/50 g آکریل آمید و 0/50 g مالتیک انیدرید 60 درصد خنثی شده با سدیم هیدروکسید (هر یک محلول در 5 mL آب یون زدوده) به ظرف واکنش اضافه شدند. پس از گذشت 20 min، مقدار 0/08 g شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید و 0/07 g آغازگر آمونیوم پرسولفات (هر یک محلول در 5 mL آب یون زدوده) به ظرف واکنش افزوده شد (حجم محلول نهایی 50 mL). پس از ژل شدن مخلوط، برای کامل شدن فرایند، واکنش به مدت 2 h ادامه یافت. سپس، برای حذف آب و برخی ناخالصی‌ها (از جمله مونومرهای واکنش نداده و پلیمرهای محلول) محصول داخل 250 mL اتانول قرار گرفت. پس از 2 h هیدروژل تهیه شده از اتانول خارج و به قطعات چند میلی‌متری برش داده شد و در 250 mL اتانول تازه به مدت 24 h قرار گرفت. تکه‌های مزبور به مدت 7 h در دمای 60°C در گرم‌خانه نگهداری شدند تا به‌طور کامل خشک شوند. مقادیر مختلفی از نانوذرات خاک (0/10 - 0/70 g) به همراه 20 mL آب مقطر به بالن دودخانه 250 mL مجهز به همزن مغناطیسی منتقل شد. پس از 24 h برای پراکنش ذرات خاک‌کرس در آب مقطر، ظرف واکنش به حمام آب 80°C انتقال یافت. سپس، از روندی مشابه تهیه هیدروژل پایه برای سنتز نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی استفاده شد.

اندازه‌گیری محتوای ژل هیدروژل‌ها

برای اندازه‌گیری محتوای ژل (gel content, GC)، 0/05 g از هیدروژل تهیه شده با اندازه ذرات 250-400 μm در 250 mL آب یون زدوده به مدت 72 h متورم شد. سپس، نمونه از آب خارج و به مدت 24 h داخل 250 mL اتانول قرار گرفت. پس از این زمان، هیدروژل از اتانول خارج و برای خشک شدن کامل در گرم‌خانه با دمای 60°C به مدت 5 h قرار داده شد. محتوای ژل نمونه از معادله (1) محاسبه شد:

$$GC = (m_f/m_i) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله m_i و m_f به ترتیب وزن نهایی و اولیه هیدروژل است.

اندازه‌گیری مقدار تورم هیدروژل‌ها

0/05 g از هیدروژل با اندازه ذرات 250-400 μm (مش 60-40)

به 250 mL آب مقطر افزوده شد. پس از 2 h نمونه متورم به کیسه چای انتقال یافت. پس از گذشت 15 min و خارج شدن آب اضافی، مقدار تورم تعادلی (ES) نمونه با استفاده از معادله (2) محاسبه شد:

$$ES = (W_2 - W_1) / W_1 \quad (2)$$

در این معادله W_1 و W_2 به ترتیب وزن هیدروژل خشک و متورم است.

اندازه‌گیری مقدار جذب یون فلزی کادمیم

اثر pH بر حذف یون فلزی کادمیم

برای بررسی اثر pH روی مقدار جذب جاذب، محلول‌هایی با غلظت 100 ppm از نمک کادمیم نیترات با pHهای متفاوت تهیه شد. 0/05 g از جاذب‌های با مقادیر مختلف خاک در 100 mL از محلول با غلظت یاد شده به مدت 60 min با سرعت همزن مناسب مخلوط شد. سپس محلول حاوی جاذب، صاف شده و مقدار یون کادمیم موجود در آن به کمک دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقدار یون فلزی جذب شده به وسیله پلیمر را می‌توان از معادله (3) محاسبه کرد [7]:

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (3)$$

در این معادله، Q مقدار جذب یون فلزی (mg) یون فلزی بر g هیدروژل خشک)، C_0 و C_e غلظت اولیه و نهایی محلول (mg/L)، m جرم نمونه (mg) و V حجم محلول (L) است.

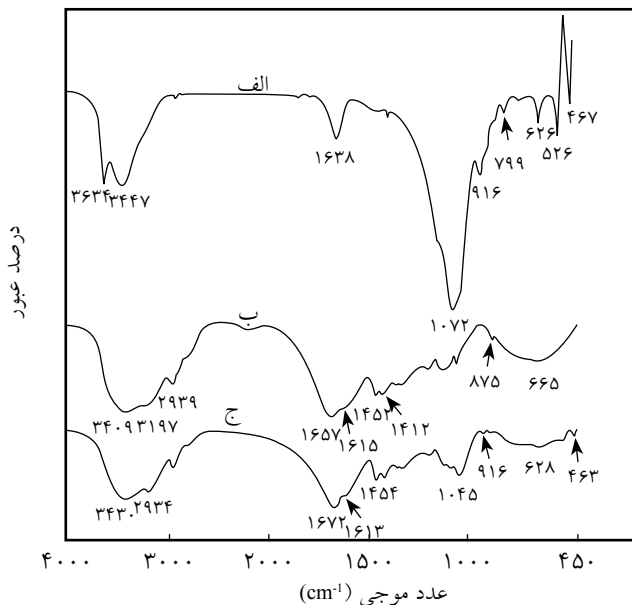
اثر غلظت و درصد حذف یون فلزی کادمیم بر مقدار جذب

محلول‌هایی با غلظت‌های 100، 150 و 200 ppm از نمک کادمیم نیترات در pH بهینه 6 تهیه شد. سپس، 0/05 g از جاذب‌های با مقادیر مختلف خاک به محلول‌های مزبور افزوده شد. پس از گذشت 60 min، محلول‌های حاوی جاذب صاف شده و مقدار یون کادمیم موجود به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. برای تعیین درصد حذف (RE%) کادمیم از محلول‌های حاوی یون فلزی کادمیم به وسیله نمونه‌های سنتز شده از معادله (4) استفاده شد:

$$RE\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

بررسی اثر مقدار خاک‌کرس بر جذب یون فلزی کادمیم

محلول‌هایی با غلظت 150 ppm از نمک کادمیم نیترات در pH=6 تهیه شد و 0/05 g از جاذب‌های با مقادیر مختلف خاک به 100 mL



شکل ۱- طیف های زیرقرمز: (الف) خاک مونت موریلونیت، (ب) هیدروژل پایه و (ج) نانوکامپوزیت شامل ۰/۵ g خاک.

اسیدی است. پیک در 1615 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی نامتقارن آنیون کربوکسیلات است. همچنین، پیک ظاهر شده در ناحیه 1452 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه کربوکسیلات است.

طیف (ج) نمایانگر کامپوزیت سنتز شده با پایه طبیعی کلاژن به همراه مونومرهای آکریل آمید، مالئیک انیدرید و نانوذرات خاک رس مونت موریلونیت است. پیک ظاهر شده در 3430 cm^{-1} ارتعاش کششی OH- کلاژن و OH- گروه کربوکسیل را بازگو می کند. پیک ظاهر شده در ناحیه 1672 cm^{-1} ارتعاش های کششی گروه کربونیل آمیدی و گروه کربوکسیل اسیدی را نشان می دهد.

پیک 1613 cm^{-1} دال بر ارتعاش کششی نامتقارن آنیون کربوکسیلات است. همچنین، پیکی در ناحیه 1454 cm^{-1} ظاهر شده است که مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه کربوکسیلات است. حذف پیک های نواحی 3634 و 3447 cm^{-1} که در طیف نانوذرات خاک مشاهده می شود و نیز جابه جایی و تضعیف پیک ارتعاش کششی Si-O از ناحیه 1072 cm^{-1} به 1045 cm^{-1} و جابه جایی و تضعیف پیک های M-O ثابت می کنند که برهم کنش شیمیایی بین گروه های Si-O و OH- نانوذرات خاک و گروه های عاملی مونومرها و کلاژن رخ داده است.

پراش پرتو X

شکل ۲ الگوی پراش پرتو X نمونه خاک و نمونه های نانوکامپوزیتی را نشان می دهد. در نمودار (الف) پیک نشان داده شده در 2θ برابر $7/8$ مربوط به خاک است که این پیک در طیف های ب و ج (مربوط به

محلول تهیه شده همراه با همزدن افزوده شد. پس از ۶۰ min، محلول های حاوی جاذب صاف شده و مقدار غلظت باقی مانده یون فلزی به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

اثر زمان بر حذف یون فلزی

محلول هایی با غلظت ۱۰۰ ppm از نمک کادمیم نیترات در $\text{pH}=6$ تهیه شد. ۰/۰۵ g از جاذب های با مقادیر مختلف خاک به ۱۰۰ mL محلول تهیه شده افزوده و در فواصل زمانی مشخص به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت زیاد همزده شد. سپس، مقدار غلظت باقی مانده یون فلزی به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

بررسی سرعت جذب یون فلزی

برای مطالعه سرعت جذب یون فلزی محلول هایی با غلظت ۱۰۰ ppm از نمک کادمیم نیترات در $\text{pH}=6$ تهیه شد. ۰/۰۵ g از جاذب های با مقادیر مختلف خاک به ۱۰۰ mL محلول تهیه شده افزوده و در بازه زمانی ۰ تا ۶۰ min به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت زیاد همزده شد. سپس، مقدار غلظت باقی مانده یون فلزی به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

طیف سنجی زیرقرمز

شکل ۱- الف طیف FTIR مربوط به خاک مونت موریلونیت است. پیک های موجود در اعداد موجی 3634 و 3447 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش های کششی گروه OH- شبکه هیدروکسیل و گروه OH- آب موجود در ساختار خاک است.

پیک های مشاهده شده در اعداد موجی 1072 و 1638 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه Si-O و ارتعاش خمشی گروه OH- است. پیک ارتعاش کششی Al-O در عدد موجی 799 cm^{-1} ظاهر شده است. سایر پیک ها از ۹۱۶ تا 67 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های کششی M-O های مختلف است (M نشانگر فلزهای چند ظرفیتی است).

شکل ۱، طیف (ب) پیک های هیدروژل حاصل از مونومرهای آکریل آمید و مالئیک انیدرید را به همراه پایه طبیعی کلاژن نشان می دهد. پیک ناحیه 3409 cm^{-1} بیان کننده ارتعاش کششی OH- کلاژن و OH- گروه کربوکسیل است. پیک ظاهر شده در ناحیه 1675 cm^{-1} نشانگر ارتعاش های کششی گروه کربونیل آمیدی و گروه کربوکسیل

مرحله ۲۸/۸۸ درصد از نمونه نانوکامپوزیت تخریب شده است. در مرحله چهارم ۳۸/۷۷ درصد، از نمونه نانوکامپوزیت تخریب می شود. آخرین دمای تجزیه شدن در ۶۰۰°C اتفاق می افتد. در نمونه حاوی ۰/۷ g خاک و نمونه بدون خاک نیز ۴ مرحله تجزیه شدن نمونه ها نشان داده شده است. شروع دمای تخریب برای نمونه شامل ۰/۷ g خاک و نمونه بدون خاک به ترتیب ۱۷۵ و ۱۵۰°C است. آخرین دمای تجزیه شدن نیز برای نمونه شامل ۰/۷ g خاک و نمونه فاقد خاک به ترتیب ۶۲۰ و ۵۹۰°C است. افزایش دمای تخریب نشان دهنده تهیه نانوکامپوزیت و افزایش استحکام نمونه با افزایش مقدار خاک است. افزایش خاکستر باقی مانده در نمونه شامل ۰/۷ g خاک به روشنی وجود خاک را در نانوکامپوزیت نشان می دهد.

خواص تورمی نمونه ها

مقدار تورم تعادلی نمونه های سنتز شده در جدول ۱ آمده است. با افزایش مقدار خاک رس به مقدار ۰/۱۰ g در نانوکامپوزیت مقدار جذب آب افزایش می یابد. این موضوع به دلیل وجود گروه های عاملی مثبت و منفی زیاد در سطح خاک مونت موریلونیت است. افزایش اختلاف فشار اسمزی فاز ژلی نسبت به فاز آبی سبب افزایش جذب آب می شود. همچنین، با افزایش بیشتر مقدار خاک رس در نانوکامپوزیت، چگالی اتصالات عرضی در شبکه افزایش و مقدار جذب آب کاهش می یابد.

سازوکار جذب آب و یون کادمیم به وسیله نانوکامپوزیت هیدروژلی تا حدی متفاوت است. آب بر اساس اختلاف فشار اسمزی به داخل هیدروژل نفوذ می کند. افزایش مقدار اتصال دهنده عرضی (از جمله خاک) منجر به کاهش تورم در آب می شود. در حالی که یون کادمیم جذب سطحی شده و بنابراین افزایش گروه هایی که قابلیت کیلت کنندگی داشته باشند، نظیر کربوکسیلات و سیلیکات، جذب را افزایش می دهد.

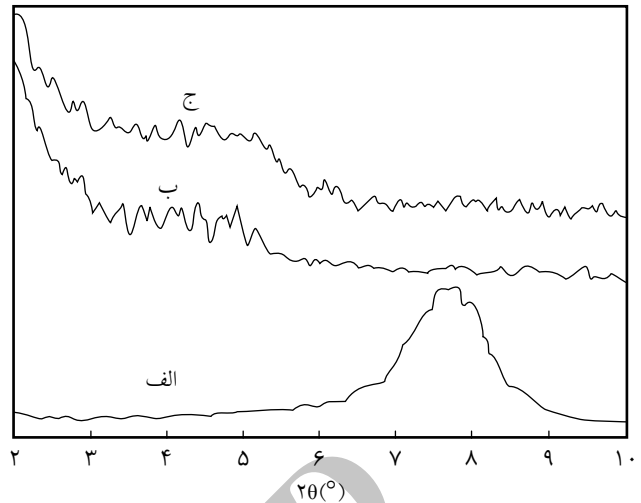
محتوای ژل نمونه ها

با توجه به جدول ۱، با افزایش مقدار خاک رس در نمونه ها محتوای

جدول ۱- مقدار تورم تعادلی و محتوای ژل نمونه ها.

نمونه *				
N5	N4	N3	N2	N1
۱۱۹	۱۳۸	۱۵۸	۱۸۲	۱۱۲
۶۸	۸۲	۷۰	۶۳	۶۰

* N1 نمونه فاقد خاک و N2، N3، N4 و N5 به ترتیب نمونه های شامل ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ g خاک است.

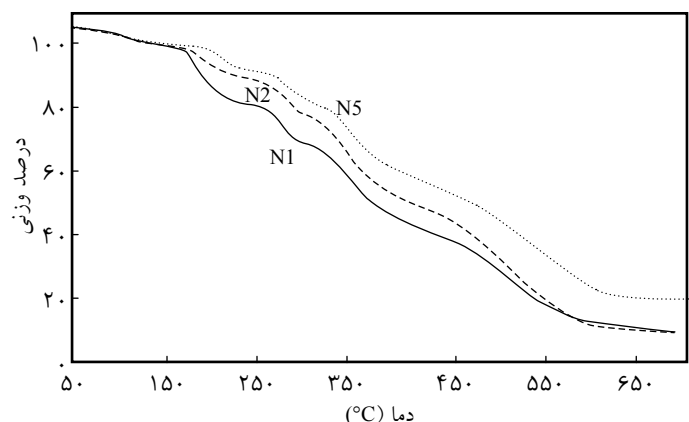


شکل ۲- الگوی XRD: (الف) خاک مونت موریلونیت و نانوکامپوزیت های دارای خاک مونت موریلونیت به مقدار (ب) ۰/۱۰ g و (ج) ۰/۷۰ g.

الگوی XRD نمونه های نانوکامپوزیتی از بین رفته است. این مسئله نشان دهنده قرارگیری زنجیرهای پلیمر بین لایه های سیلیکاتی خاک و فاصله گرفتن و پراکنده شدن این لایه ها در ماتریس پلیمر است.

بررسی پایداری گرمایی به روش تجزیه گرما وزنی

بر اساس شکل ۳ در نمونه شامل ۰/۱ g خاک، دمای مرحله اول تخریب نانوکامپوزیت ۱۶۲°C است که تا دمای ۲۱۵°C ادامه دارد. در این مرحله، ۱۵/۹۸ درصد از نمونه نانوکامپوزیت تخریب می شود. مرحله دوم تخریب از دمای ۲۱۵°C شروع و تا دمای ۲۸۳°C ادامه می یابد. در این مرحله، ۱۲/۵۲ درصد از نمونه نانوکامپوزیت تخریب می شود. مرحله سوم از دمای ۲۸۳°C تا ۴۱۳°C است که در این



شکل ۳- بررسی پایداری گرمایی به روش تجزیه گرما وزنی نمونه های N1، N2 و N5 (به ترتیب شامل ۰/۱۰، ۰/۳ و ۰/۷۰ g خاک مونت موریلونیت).

جدول ۲- اثر غلظت بر درصد حذف (RE%) یون فلزی کادمیم به وسیله نمونه های N1, N2, N3, N4 و N5.

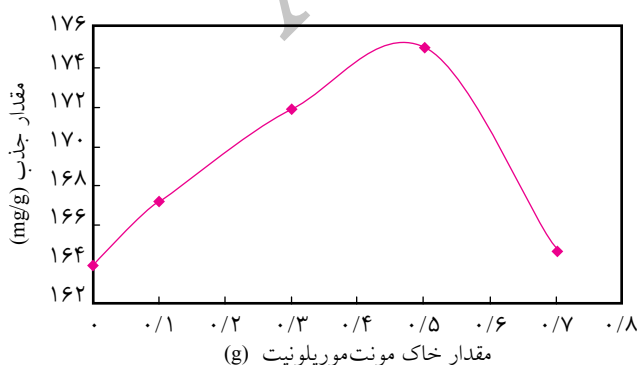
درصد حذف					غلظت (ppm)
N5	N4	N3	N2	N1	
۵۰	۵۱/۶۱	۴۹/۴۶	۴۸/۵۹	۴۷/۰۴	۱۰۰
۵۴/۷۵	۵۹/۴۰	۵۰/۲۹	۴۸/۶۹	۴۷/۲۷	۱۵۰
۵۴/۸۹	۵۸/۳۴	۵۷	۵۵/۷۳	۵۴/۶۳	۲۰۰

کربوکسیلات به کربوکسیل تبدیل می شوند، بنابراین جذب فلز از راه جاذبه الکتروستاتیک بین گروه های دارای بار منفی پلیمر و یون فلزی یا از راه تشکیل کمپلکس، کاهش می یابد.

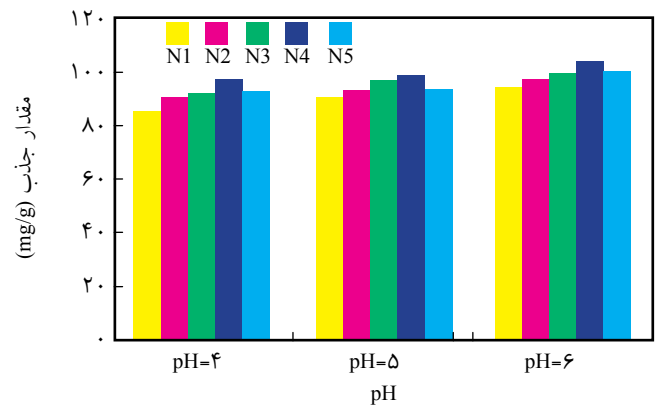
اثر غلظت بر جذب یون فلزی کادمیم

با توجه به شکل ۵، با افزایش غلظت یون فلزی مقدار جذب در هر یک از نمونه ها افزایش می یابد. این موضوع به سبب وجود گروه های شیمیایی آمیدی و کربوکسیل و قابلیت آنها در جذب یون فلزی کادمیم در زنجیرهای پلیمری هیدروژل های تهیه شده است. همچنین، پس از آبکافت مونومر مالئیک انیدرید در فرایند سنتز هیدروژل، دو گروه کربوکسیل آزاد شده امکان تشکیل کی لیت با یون کادمیم را فراهم می کنند و سبب افزایش جذب این یون به وسیله نمونه های سنتزی می شوند.

همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، با افزایش غلظت کادمیم علاوه بر مقدار جذب (Q)، درصد حذف (RE%) یون های کادمیم نیز بیشتر شده است. این مطلب نشان می دهد، تنها افزایش غلظت کادمیم باعث افزایش مقدار Q نشده، بلکه قابلیت هیدروژل در حذف بیشتر کادمیم عامل افزایش Q است.



شکل ۶- اثر مقدار نانوذرات خاک رس بر مقدار جذب یون فلزی کادمیم در غلظت ۱۵۰ ppm.



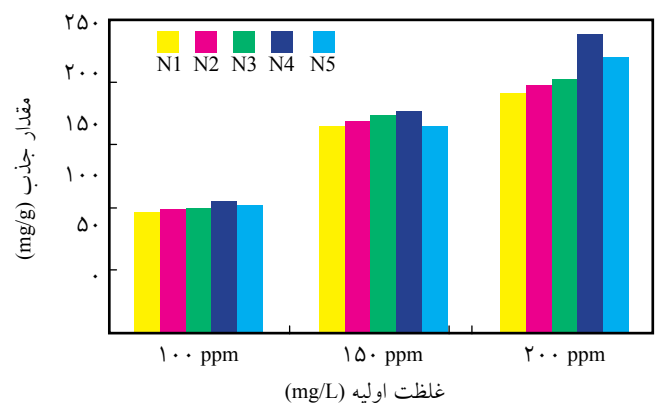
شکل ۴- اثر pH بر جذب یون فلزی کادمیم در نمونه های N1, N2, N3 و N4, N5 (به ترتیب شامل ۰/۱۰، ۰/۳۰، ۰/۵۰، ۰/۷۰ g و ۰/۷۰ g خاک مونت موریلونیت) در غلظت ۱۰۰ ppm.

ژل افزایش یافته است. خاک مونت موریلونیت قابلیت تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیرهای در حال رشد پلیمر را دارد که منجر به وارد شدن مقدار بیشتر مولکول های واکنش دهنده به شبکه پلیمری و در نتیجه افزایش محتوای ژل می شود. در نانوکامپوزیت شامل ۰/۷۰ g خاک به دلیل وارد نشدن تمام این مقدار خاک به درون ماتریس پلیمر محتوای ژل کاهش می یابد. این اثر در مقدار جذب یون فلزی نیز مشاهده شده است.

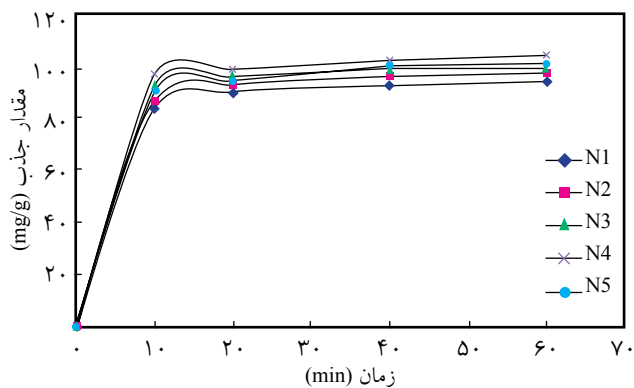
جذب یون فلزی کادمیم

اثر pH بر جذب

با توجه به شکل ۴، با افزایش pH مقدار جذب کادمیم افزایش می یابد. این موضوع به سبب وجود گروه های عاملی کربوکسیلات بیشتر در pH=6 است. در pHهای کمتر تعداد بیشتری از گروه های



شکل ۵- اثر غلظت بر جذب یون فلزی کادمیم در نمونه های N1, N2, N3, N4 و N5 (به ترتیب شامل ۰/۱۰، ۰/۳۰، ۰/۵۰، ۰/۷۰ g خاک مونت موریلونیت).

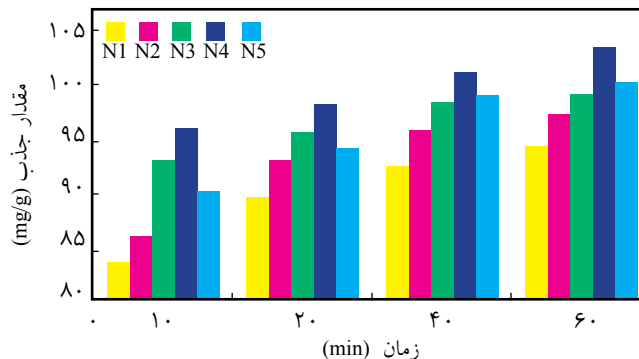


شکل ۸- نمودار سینتیک جذب یون فلزی کادمیم برای نمونه های N1، N2، N3، N4 و N5 (به ترتیب شامل ۰/۰۰، ۰/۱۰، ۰/۳۰، ۰/۵۰ و ۰/۷۰ g خاک مونت موریلونیت) در غلظت ۱۰۰ ppm.

با سرعت زیاد، مقدار غلظت باقی مانده از یون فلزی در فواصل زمانی ۱۰ تا ۶۰ min به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. با توجه به شکل ۷ با افزایش زمان قرار گرفتن نمونه ها در محلول مقدار جذب افزایش می یابد.

بررسی سرعت جذب یون فلزی به وسیله نانوکامپوزیت های سنتز شده

شکل ۸ نمودار سینتیک جذب یون فلزی برای نمونه های N1، N2، N3، N4 و N5 را نشان می دهد. مشاهده می شود، بیشترین مقدار جذب در ۱۰ دقیقه اولیه حاصل می شود (تقریباً بیشتر از ۸۸٪ مقدار جذب نهایی). با توجه به این شکل همه نمونه ها شیب جذب تقریباً مشابهی دارند. با مقایسه مقدار جذب یون فلزی کادمیم به وسیله



شکل ۷- اثر زمان بر مقدار جذب یون فلزی کادمیم نمونه های N1، N2، N3، N4 و N5 (به ترتیب شامل ۰/۰۰، ۰/۱۰، ۰/۳۰، ۰/۵۰ و ۰/۷۰ g خاک رس مونت موریلونیت) در غلظت ۱۰۰ ppm.

اثر مقدار خاک و زمان بر جذب یون فلزی

با افزایش مقدار خاک رس در نانوکامپوزیت مقدار جذب یون فلزی کادمیم افزایش می یابد. با توجه به شکل ۶ بیشینه جذب در مقدار ۰/۵ g از خاک حاصل می شود. این مسئله به دلیل وجود گروه های عاملی مثبت و منفی زیاد در سطح خاک مونت موریلونیت و نیز امکان تشکیل کی لیت به وسیله گروه های سطحی خاک از جمله سیلیکات با یون کادمیم است.

با افزایش بیشتر مقدار خاک رس مونت موریلونیت در نانوکامپوزیت مقدار جذب یون فلزی کاهش می یابد. این احتمال وجود دارد که کاهش جذب به سبب افزایش چگالی اتصالات عرضی در شبکه پلیمر یا ناشی از وارد نشدن تمام مقدار خاک داخل شبکه هیدروژل باشد. همچنین، پس از قرار گرفتن نمونه های جاذب در محلولی از یون فلزی کادمیم با غلظت ۱۰۰ ppm و استفاده از همزن مغناطیسی

جدول ۳- مقایسه نتایج سایر پژوهشگران با بررسی حاضر برای جذب یون کادمیم.

مرجع	جاذب	مقدار جذب (mg/g)	شرایط بهینه جذب
[۷]	هیدروژلی شامل مونومرهای آکرلیک اسید و گلیسیدیل متاکریلات به همراه پایه طبیعی کیتوسان	حدود ۱۳۰	۰/۱ g جاذب، غلظت* ۳۰۰ ppm، پس از ۲۴ h
[۸]	کامپوزیت هیدروژلی بر پایه خاک بنتونیت به همراه مونومر آکرلیک اسید	۶۷/۶۸	۰/۰۲ g جاذب، غلظت* ۱۰۰ ppm، پس از ۱۸۰ min
[۹]	کامپوزیت هیدروژلی بر پایه خاک مونت موریلونیت به همراه مونومرهای آکریل آمید و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید	۱۴۳/۸۸	۰/۰۵ g جاذب، غلظت* ۴۵۰ ppm، پس از ۲۴ h
کار حاضر	نانوکامپوزیت های هیدروژلی بر پایه مونومرهای آکریل آمید و مائیک انیدرید و خاک رس مونت موریلونیت	۲۳۷	۰/۰۵ g جاذب، غلظت* ۲۰۰ ppm، پس از ۶۰ min

* غلظت اولیه یون فلزی کادمیم.

افزایش تورم تعادلی و افزایش مقدار جذب یون فلزی کادمیم در نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی نسبت به هیدروژل پایه می‌شود. با افزایش بیشتر مقدار خاک‌رس در نانوکامپوزیت‌ها چگالی اتصالات عرضی در شبکه افزایش و مقدار جذب آب و نیز محلول‌های حاوی یون فلزی کاهش می‌یابد. باتوجه به مقدار زیاد جذب یون کادمیم به وسیله نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی سنتز شده می‌توان از این مواد برای کاهش غلظت این فلز سمی از پساب‌های آلوده استفاده کرد. با توجه به نتایجی که توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است، جذب کادمیم به وسیله نمونه سنتز شده در این پژوهش به مقدار بیشتر و در زمان بسیار کوتاه‌تری انجام شده است.

مراجع

1. Yu C., Yun-fei L., Huan-lin T., and Hui-min T., Study of Carboxymethyl Chitosan based Polyampholyte Superabsorbent Polymer, I. Optimization of Synthesis Conditions and pH Sensitive Property Study of Carboxymethyl Chitosan-g-Poly(acrylic acid-co-dimethyldiallylammonium Chloride) Superabsorbent Polymer, *Carbohydr. Polym.*, **81**, 365-371, 2010.
2. Kabiri K. and Zohuriaan-Mehr M.J., Porous Superabsorbent Hydrogel Composites: Synthesis, Morphology and Swelling Rate, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 653-661, 2004.
3. Kabiri K., Omidian H., and Zohuriaan-Mehr M.J., Doroudiani S., Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review. *Polym. Compos.*, **32**, 277-289, 2011.
4. You J.O. and Auguste D.T., Conductive, Physiologically Responsive Hydrogels, *Langmuir*, **26**, 4607-4612, 2010.
5. Bagheri Marandi G., Mahdavinia G.R., and Ghafary S., Collagen-g-Poly(sodium acrylate-co-acrylamide)/Sodium Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposites: Synthesis and Swelling Behavior, *J. Polym. Res.*, **18**, 1487-1499, 2011.
6. Bagheri Marandi G. and Baharlouei M., Synthesis of Hydrogel Nanocomposites of Acrylamide-Itaconic Acid Using Laponite and Study of Crystal Violet Dye Adsorption, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 505-514, 2012.
7. Paulino A.T., Belfiore L.A., Kubota L.T., Muniz E.C., and Tambourgi E.B., Efficiency of Hydrogels Based on Natural Polysaccharides in the Removal of Cd²⁺ Ions from Aqueous Solutions, *Chem. Eng. J.*, **168**, 68-76, 2011.
8. Bulut Y., Akcay G., Elma D., and Serhatl E., Synthesis of Clay-Based Superabsorbent Composite and Its Sorption Capability, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 717-723, 2009.
9. Hassine K., Durmus A., and Kasgoz A., Enhanced Swelling and Adsorption Properties of AAm-AMPSNa/Clay Hydrogel Nanocomposites for Heavy Metal Ion Removal, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 213-220, 2008.
10. Zhou L. and Mitomo H., Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution onto Chitosan Entrapped CM-Cellulose Hydrogels Synthesized by Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1388-1395, 2008.
11. Paulino A.T., Guilherme M.R., Reis A.V., Campese G.M., Muniz E.C., and Nozaki J., Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Media Using Superabsorbent Hydrogel Supported on Modified Polysaccharide, *J. Colloid Interface Sci.*, **301**, 55-62, 2006.
12. Li S., Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution by Sorption into Semi Interpenetrated Networks Hydrogels Constituted of Poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and Amylase, *Bioresour. Technol.*, **101**, 2197-2202, 2010.
13. Crini G., Kinetic and Equilibrium Studies on the Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption onto a Cyclodextrin Polymer, *Dyes Pigments.*, **77**, 415-426, 2008.
14. Nandi B.K., Goswami A., and Purkait M.K., Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 583-590, 2009.
15. Zheng Y. and Wang A., Removal of Heavy Metals Using Polyvinyl Alcohol Semi-IPN Poly(acrylic acid)/Tourmaline Composite

- Optimized with Response Surface Methodology, *Chem. Eng. J.*, **162**, 186-193, 2010.
16. Anirudhan T.S., Rijith S., and Tharun A.R., Adsorption Removal of Thorium(IV) from Aqueous Solutions Using Poly(methacrylic acid)-grafted Chitosan/Bentonite Composite Matrix: Process Design and Equilibrium Studies., *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **368**, 13-22, 2010.
17. Dalida M.L.P., Mariano A.F.V., Futralan C.M., Kan C.C., Tsai W.C., and Wan M.W., Adsorption Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions Using Non-crosslinked and Crosslinked Chitosan-coated Bentonite Beads, *Desalination*, **275**, 154-159, 2011.
18. Corama A., Mignardi S., and Ferrini V., Cadmium Removal from Single and Multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) Solutions by Sorption on Hydroxyapatite, *J. Colloid Interface Sci.*, **317**, 402-408, 2008.
19. Rofooe M.K. and Melardi M.R., *Principles of Industrial Water and Wastewater (In Persian)*, Mobtakeran, Tehran, 101-153, 1381.
20. Kołodyn' ska D., Application of Strongly Basic Anion Exchangers for Removal of Heavy Metal Ions in the Presence of Green Chelating Agent, *Chem. Eng. J.*, **168**, 994-1007, 2011.

Archive of SID