



## مطالعه جذب فسفات با کمپلکس هیدروژل های پلی آکریل آمید و

### کاتیونهای فلزی

امیر سپهریان آذر

اهر، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی

#### ۱- چکیده:

هیدروژلهای پلی آکریل آمیداز طریق فرآیند پلیمر شدن محلول (solution polymerization) تولید شدند که این واکنش پلیمریزاسیون، از نوع رادیکالی و بشدت گرمازا میباشد. در این واکنش از آزوایزو بوتیرونیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر واکنش پلیمریزاسیون و از متیلن بیس آکریل آمید (MBAAm) به عنوان عامل شبکه ساز استفاده گردید. در ادامه کمپلکس هایی از هیدروژل های پلی آکریل آمید پیوند شده با کاتیونهای فلزی و همچنین محلولهای فسفات در غلظت های مختلف تهیه گردید. برای تائید تشکیل کمپلکس از طیف IR استفاده گردید. تاثیر عوامل مختلف بر جذب فسفات از محلول توسط هیدروژل کمپلکس توسط دستگاه جذب UV بررسی گردید. از طیف های جذبی محلول فسفات باقیمانده به این نتیجه رسیدیم که کمپلکس هیدروژل پلی آکریل آمید تشکیل شده با کاتیونهای فلزی مس و نیکل در مقایسه با آهن بیشترین میزان جذب را داشته اند و حداکثر میزان جذب در ساعت ششم مشاهده گردید. میزان جذب فسفات توسط هیدروژل های نیکل دار شده با افزایش غلظت فسفات افزایش یافت.

**کلید واژه:** هیدروژل، پلی آکریل آمید، کمپلکس، فسفات، جذب

#### ۲- مقدمه:

منابع آب غلظت فسفات باید به  $0.1 \text{ mg/l}$  یا کمتر محدودشود [۱].

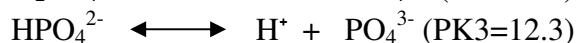
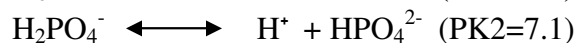
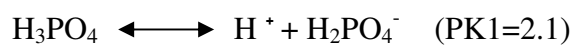
در فناوری تصفیه پساب ها، از فنون متعددی برای حذف فسفات استفاده می شود. ارزان ترین و در دسترس ترین مواد

فسفر عنصر مهمی است که به گستردگی به شکلهای مختلف در صنایع کشاورزی و شیمیایی بکار می رود. تخلیه فسفات ها به آبهای سطحی منجر به آلودگی هائی می شود. به منظور کاهش این آلودگی ها در دریاچه ها و سایر

عناصر واسطه  $\text{Cu(II)}$ ،  $\text{Ni(II)}$ ،  $\text{Fe(II)}$  رفتار جذب روی آنیون فسفات بررسی می شود.

گونه های فسفات موجود در محلولهای آبی یعنی  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ،  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ،  $\text{HPO}_4^{2-}$ ،  $\text{PO}_4^{3-}$  به اسیدیته محلول وابسته اند برای راحتی کار، گونه های فسفردار فسفات نامیده می شوند.

ثابت های تفکیک اسیدی، اسید فسفریک به قرار زیر است:



برای پسابهای تصفیه شده شهری، محدود pH بطور نرمال  $6/5-7/3$  است. تحت این شرایط بین  $(\text{HPO}_4^{2-} \text{ H}_2\text{PO}_4^-)$  یک لیگاند تک دندانه با یک بار منفی است در حالیکه  $\text{HPO}_4^{2-}$  یک لیگاند ۲ دندانه با ۲ بار منفی است، لذا هر از نظر الکترواستاتیک و هر به لحاظ برهمکنش اسید باز لوئیس، کمپلکس هیدروژل های پلی آکریل آمید با کاتیونهای فلزی تمایل به  $\text{HPO}_4^{2-}$  نسبت به  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  نشان می دهد.

### ۳- مواد و روش ها

#### ۳-۱ دستگاهها و مواد مورد استفاده

از اسپکتروفتومتر ناحیه مرئی و ماوراء بنفش ساخت شرکت آرمین طب نوین مدل WPA – biowave II مجهز به سل کوآرتز برای ثبت طیفهای UV- Vis استفاده شد. طیف سنج FT- IR مدل Nexus، ۶۷۰ ساخت شرکت های Thermo Nicolet در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  (۶۰۰-۴۰۰) به صورت قرصهای KBr برای ثبت طیف های IR استفاده گردید.

آکریل آمید (AAM) Acryl amid که از شرکت Fluka (Germany) تهیه شده است و بصورت مونومر مورد استفاده قرار می گیرد  $N', N$  متیلن بیس آکریل آمید ( $\text{MBAA}_m$ ) methylenbisacrylamid  $N, N'$  که از شرکت Merck (Germany) تهیه شد است و به منظور عامل

برای تصفیه پساب ها در سالهای اخیر به گسترده بررسی شده است.

استفاده از روش هیدروژل ها بعنوان سوپر جاذب ها یکی از فنون برای حذف فسفات، به خاطر ظرفیت و گزینش پذیری بالا و همچنین برای حذف مقادیر ناچیز مورد توجه است. [۱] هیدروژل، شبکه پلیمری بشدت آبدوستی است که در آب بشدت متورم می شود، اما به دلیل وجود پیوندهای عرضی، حل نمی شود. بنابراین، هیدروژل، پلیمری با اتصالات عرضی است (ژل) که گروههای عاملی آبدوست (مانند  $\text{COONa}$ ،  $\text{SO}_3\text{H}$ ،  $\text{COOH}$ ،  $\text{NH}_2$ ،  $\text{OH}$  و ... نیز دارد. [۲]

بخش عمده هیدروژلها را انواع تمام سنتزی (مصنوعی) تشکیل می دهد و می توان گفت این سوپر جاذبها فقط ساختار آکریلی دارند؛ یعنی از مونومرهای آکریلی تهیه می شوند. رایج ترین مونومرهایی که در ساخت این هیدروژلهای سوپر جاذب استفاده می شوند، مونومرهای آبدوست آکریلی بویژه آکریلیک اسید، نمک های سدیم و پتاسیم آن و آکریلامید است. [3-4-5-6-7-8].

پلی آکریل آمید پلیمری سفید، بی بو، با سمیت بسیار کم، انحلال پذیر در آب، مخلوط آب و نمک و فرمامید و اتیلن گلیکول است. به طور جزئی در اسید استیک، اسید فرمیک و گلیسرین حل می شود. در دی متیل سولفوکسید، دی متیل فرمامید و پروپیلن گلیکول متورم می شود و در استون، اتانول، متانول، دی اتیل اتر و هیدروکربنهای آلیفاتیک و آروماتیک نامحلول است [9].

هیدروژل ها شامل گروههای عاملی کی لیت دهنده هستند که می تواند با فلزات واسطه پیوند محکمی برقرار کنند و یون های فلزهای واسطه بعنوان مکانهای مبادله گر لیگاند عمل میکنند که به صورت گزینشی بالیگاند آنیونی هدف از طریق پیوند های الکترواستاتیک و بر همکنش اسید باز لوئیس متصل می شود.

در این بخش با استفاده از این روش، کارکرد کمپلکس های تشکیل شده از هیدروژل های پلی آکریل آمید و کاتیونهای

شبکه ساز در واکنش پلیمریزاسیون مورد استفاده قرار می گیرد.

### ۳-۳ تهیه هیدروژل های پلی آکریل آمید پیوند

#### شده با کاتیونهای فلزی

از شرکت Merck (Germany) تهیه شده است و به منظور آغاز گر دو لولکنش شپردیترازا، هیدروژل های پیوند با کاتیونهای فلزی (Cu(II)، آهن (Fe(II) و نیکل (Ni(II) با غلظت (1000 ppm) را تهیه کرده و سپس 0/5g از هیدروژل های پلی آکریل آمید تهیه شده را در داخل این محلولهای می گذاریم با گذشت زمان کاتیونهای فلزی جذب هیدروژل های پلی آکریل آمید شده و تشکیل کمپلکس می دهند که بعد از گذشت یک زمان مشخص (24 ساعت) با رنگین شدن هیدروژل های پلی آکریل آمید قابل مشاهده است.

همچنین خواص تورمی هیدروژل (PAAm) را در محلولهایی کاتیونهای فلزی (Cu(II), Ni(II), Fe(II) با غلظت های (1000 ppm, 250 ppm, 500 ppm) طبق رابطه (2.2) مورد بررسی قرار می دهیم.

### ۳-۴ آزمایشات جذب فسفات توسط هیدروژل های

#### پلی آکریل آمید پیوند شده با کاتیونهای فلزی

در این روش ابتدا از حل کردن پتاسیم دی هیدروژن فسفات دویازی هفت آب (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) محلول فسفات 1000 ppm در pH= تهیه می کنیم.

سپس 0/5g از هیدروژل های پلی آکریل آمید پیوند شده با Cu(II)، هیدروژل پیوند شده با Ni(II) و هیدروژل پیوند شده با Fe(II) را جداگانه در 50 ml محلول فسفات قرار می دهیم تحت همزدن مستمر و بعد از گذشت زمان مشخص (24 ساعت) غلظت های فسفات باقیمانده در محلول های مذکور را به روش استاندارد مولیدووانادات توسط طیف های اسپکترو فوتومتری (UV-vis) اندازه گیری می کنیم.

با استفاده از طیف های اسپکترو فوتومتر میزان جذب فسفات توسط کمپلکس های تشکیل شده را در فواصل زمانی متفاوت و در غلظت های متفاوت فسفات مورد بررسی قرار می دهیم.

آزوایزوبوتیرونیترازا (AIBN) که از شرکت Merck (Germany) تهیه شده است و به منظور آغاز گر دو لولکنش شپردیترازا، هیدروژل های پیوند با کاتیونهای فلزی مس (Cu(II)، آهن (Fe(II) و نیکل (Ni(II) با غلظت های (1000 ppm, 250 ppm, 500 ppm) مورد استفاده قرار می گیرد.

### ۳-۲ فرآیند سنتز هیدروژل پلی آکریل آمید

هیدروژل های پلی آکریل آمید از طریق فرآیند پلیمر شدن محلول (solution polymerization) تولید می شوند. این واکنش پلیمر شدن، از نوع رادیکالی و بشدت گرما زا است. که در این واکنش از آزوایزوبوتیرونیترازا (AIBN) به عنوان آغاز گر واکنش پلیمریزاسیون و از متیلن بیس آکریل آمید (MBAA<sub>m</sub>) به عنوان عامل شبکه ساز استفاده می شود [10].

### ۳-۲-۱ پلیمر شدن محلولی

روش پلیمر شدن محلولی، رایج ترین روش تولید هیدروژل ها است در این روش، ابتدا 1g مونومر آکریل آمید (AAm) را در 10 ml آب مقطر حل کرده و سپس 0/01g عامل شبکه ساز (MBAA<sub>m</sub>) و 0/1g آغاز گر واکنش (AIBN) را جداگانه در آب مقطر حل میکنیم و به محلول مونومر آکریل آمید (AAm) اضافه می کنیم. آنگاه محلول همگن و شفاف حاصل را در حمام آبگرم تا دمای (70-60 °C) گرم می دهیم. مخلوط به آرامی سفت و ژلی می شود.

پس از گذشت زمان (حدود دو ساعت) و اتمام واکنش، مخلوط به شکل توده ژلی در می آید، آن را قطعه قطعه کرده و در دمای حدود (70-60 °C) خشک و آسیاب می کنیم پودر حاصل را در جای خشک و دور از نور نگهداری می کنیم تا در آزمایشات مورد استفاده قرار دهیم.

### ۳-۶ مطالعه جذب فسفات توسط کمپلکس هیدروژل

#### پلی آکریل آمید و نیکل در زمانهای متفاوت

برای بررسی میزان جذب فسفات کمپلکس هیدروژل پلی آکریل آمید پیوند شده با نیکل تقریباً 0.05g از هیدروژل را در تماس با 50ml محلول 100ppm فسفات در pH=7 قرار می دهیم و میزان فسفات جذب شده توسط هیدروژل نیکل دار شده را در فواصل زمانی متفاوت محاسبه می کنیم.

### ۳-۷ مطالعه جذب فسفات توسط کمپلکس هیدروژل

#### پلی آکریل آمید و نیکل در غلظتهای متفاوت محلول های فسفات

محلولهای فسفات با غلظت های (50ppm, 100ppm, 250ppm, 500ppm, 100ppm) در pH=7 را تهیه کرده و 0.05g از هیدروژل های نیکل دار شده را در تماس با این محلولها قرار می دهیم. بعد از گذشت یک زمان مشخص (۲۴ ساعت) طیف های جذبی را برای هر کدام از محلولها فسفات باقی مانده تهیه می کنیم.

#### ۴. بحث و نتایج:

### ۴-۱ مطالعه طیف های FT-IR کمپلکس هیدروژل

**های پلی آکریل آمید و کاتیون های فلزی:** برای تأیید تشکیل کمپلکس بین هیدروژل های پلی آکریل آمید با کاتیون های فلزی که شامل کمپلکس (هیدروژل پلی آکریل آمید<sup>+</sup>Cu) و (هیدروژل پلی آکریل آمید<sup>+</sup>Ni) و (هیدروژل پلی آکریل آمید<sup>+</sup>Fe) از طیف های FT-IR استفاده می کنیم.

در آزمایشات جذب فسفات که از روش مولیدووانادات برای تشکیل کمپلکس هیدروژل ها با فسفات بکار رفت جذب محلولها در طول موج ۴۳۰nm اندازه گیری می شود.

مقادیر فسفات جذب شده به ازای واحد جرم هیدروژل پلی آکریل آمید پیوند شده با کاتیونهای فلزی طبق رابطه (۳). (۱) محاسبه میشود.

(۳). (۱)

$$q_e = \frac{(c_e - c_0) \times v}{w}$$

q<sub>e</sub>: میزان یون جذب شده توسط هیدروژل ها

(C<sub>e</sub>, C<sub>0</sub>): غلظت یون در محلول اولیه و بعد از قرار گرفتن در

یک دوره زمانی (mg/L)

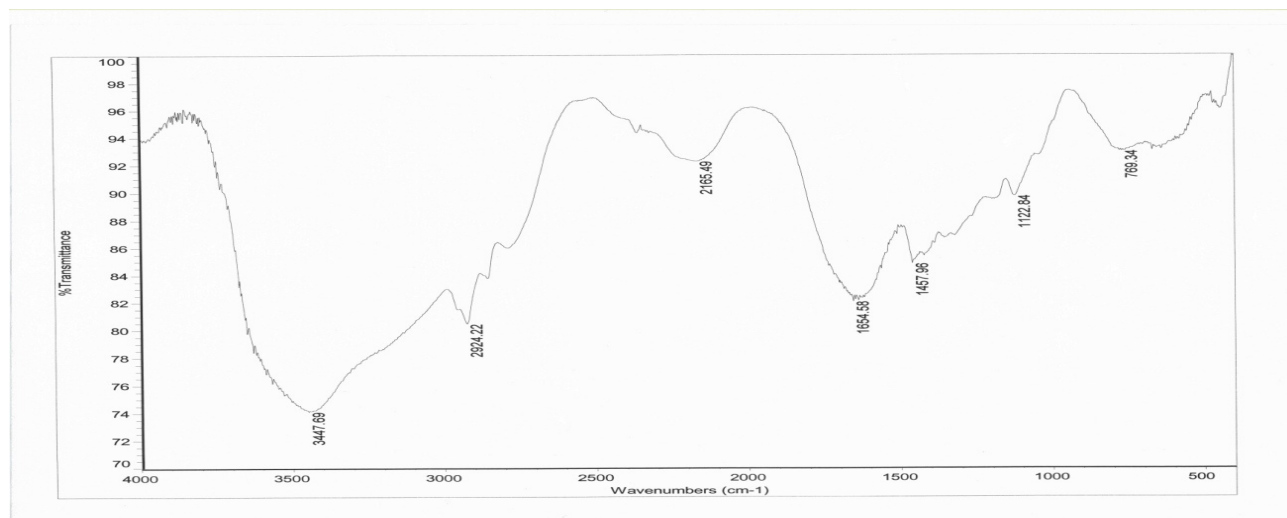
V: حجم فاز آبی

W: وزن هیدروژل مورد استفاده (g)

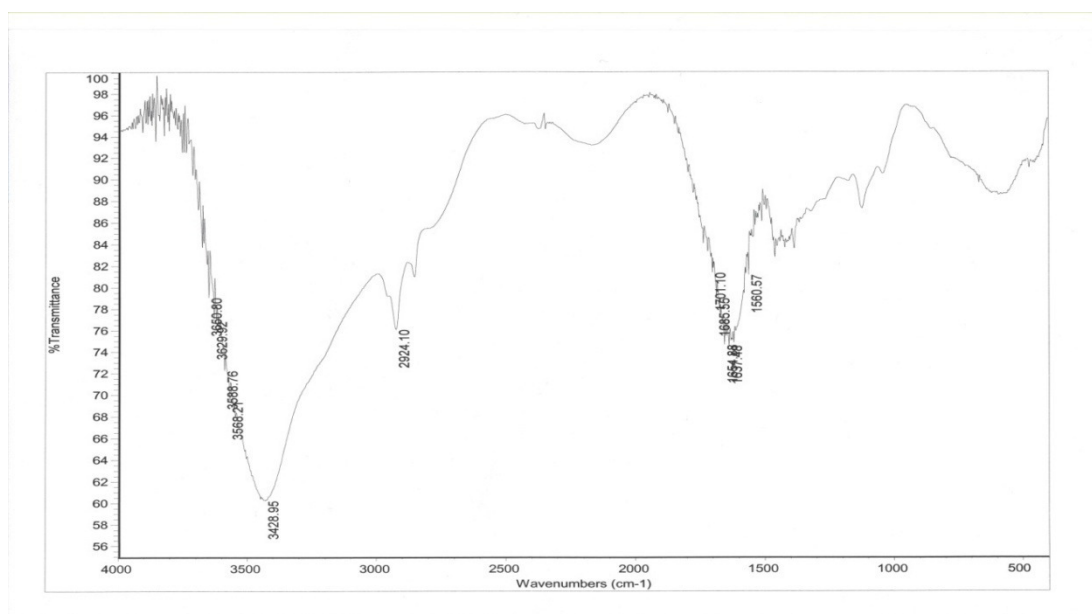
### ۳-۵ تهیه طیف های جذبی کمپلکس های هیدروژل

#### پلی آکریل آمید و کاتیون های فلزی

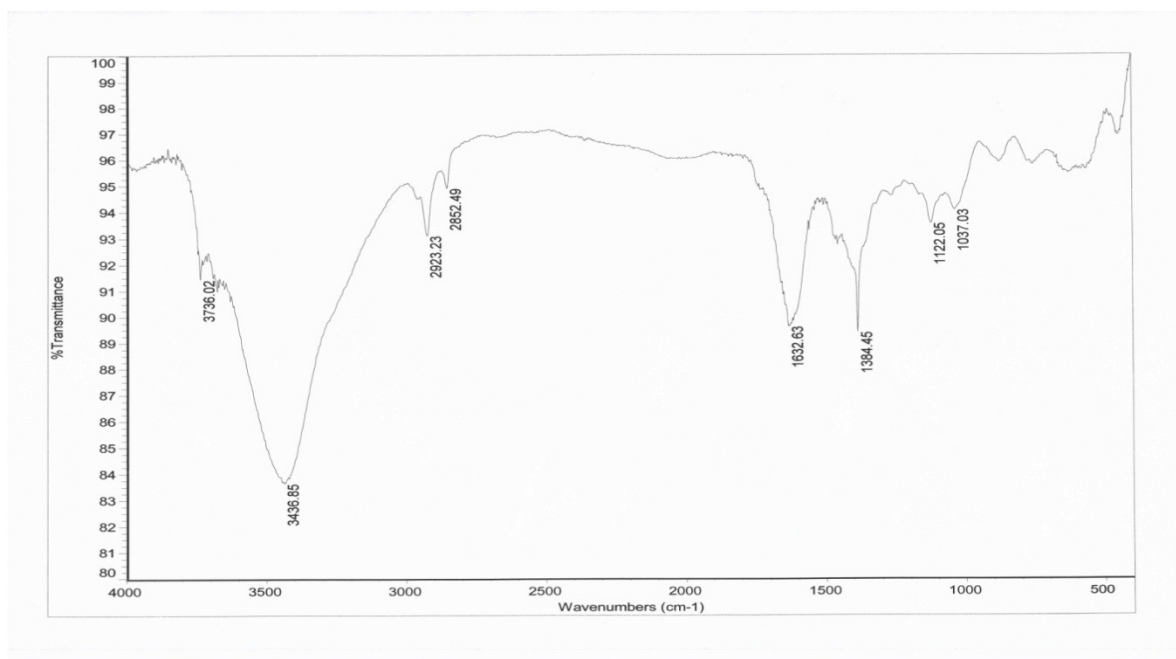
کمپلکس های هیدروژل پلی آکریل آمید که شامل (هیدروژل پلی آکریل آمید<sup>+</sup>Cu)، (هیدروژل پلی آکریل آمید<sup>+</sup>Ni) و (هیدروژل پلی آکریل آمید<sup>+</sup>Fe) است را جداگانه در محلولهای 1000PPm فسفات تهیه شده قرار می دهیم و تحت همزدن مستمر وبعد از گذشت زمان مشخص (۲۴ ساعت) از میزان فسفات باقیمانده در محلول های مذکور از طریق روش مولیدووانادات و طیف های جذبی را تهیه می کنیم.



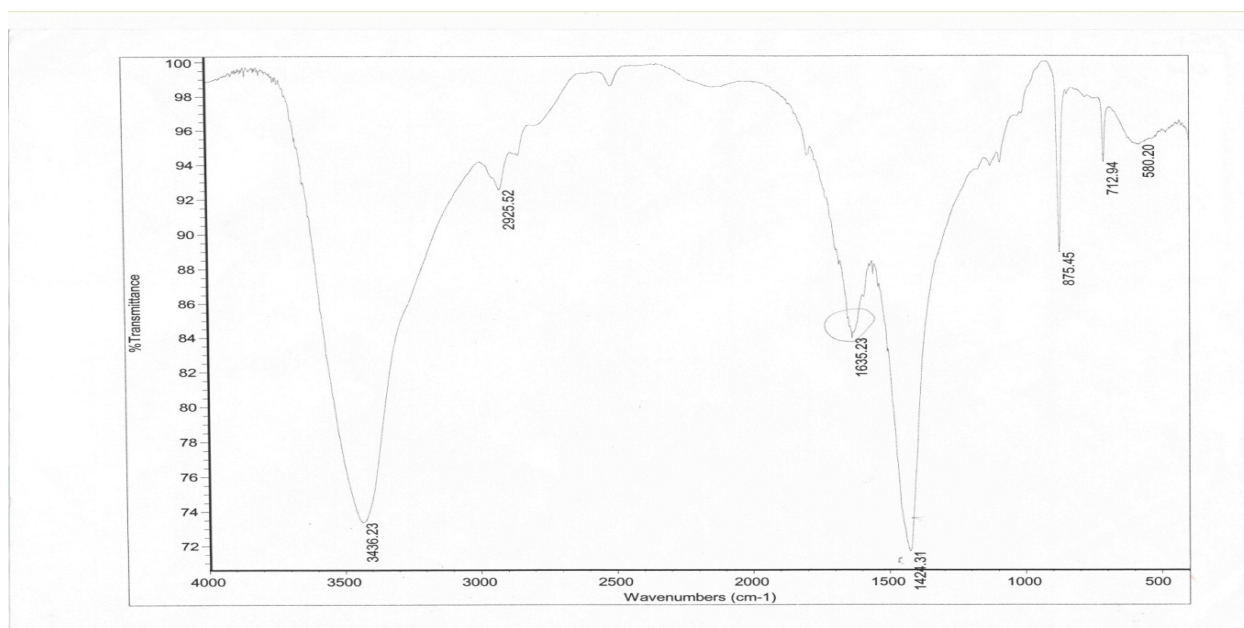
شکل ۱-۴ طیف IR حاصل شده از هیدروژل پلی آکریل آمید



شکل ۲-۴ طیف IR حاصل شده از هیدروژل پلی آکریل آمید+ مس



شکل ۳-۴ طیف IR حاصل شده از هیدروژل پلی آکریل آمید+ نیکل



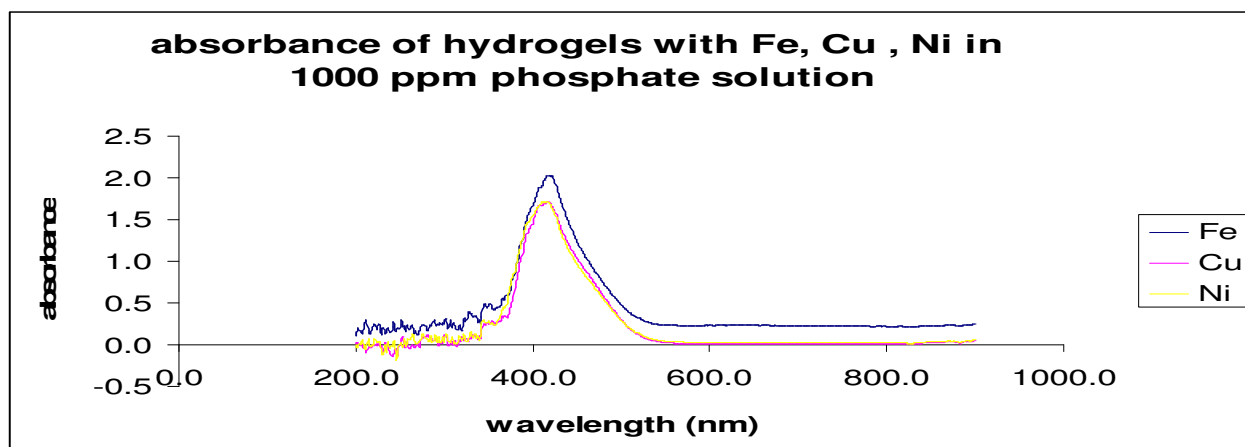
شکل ۴-۴ طیف IR حاصل شده از هیدروژل پلی آکریل آمید+ آهن

هیدروژنی است از دلایل تشکیل کمپلکس بین هیدروژل پلی آکریل آمید و کاتیون های فلزی است.

با توجه به طیف های بدست آمده با جابجا شدن پیک مربوط به گروه کربنیل متصل به  $NH_2$  در پلی آکریل آمید و همچنین پهن شدن پیک مربوط به OH که نشانگر تشکیل پیوند

و تحت همزدن مستمر وبعد از گذشت زمان مشخص (۲۴ ساعت) از میزان فسفات باقیمانده در محلول های مذکور از طریق روش مولیبد و وانادات طیف های جذبی را تهیه می کنیم.

۲-۴ مقایسه طیف های جذبی کمپلکس های هیدروژل پلی آکریل آمید و کاتیون های فلزی کمپلکس های هیدروژل پلی آکریل آمید که شامل (هیدروژل پلی آکریل آمید<sup>+</sup>Cu)، (هیدروژل پلی آکریل آمید<sup>+</sup>Ni) و (هیدروژل پلی آکریل آمید<sup>+</sup>Fe) است را جداگانه در محلولهای ۱۰۰۰PPm فسفات تهیه شده قرار می دهیم



شکل ۴-۵

آزمایش میزان جذب فسفات بر روی هیدروژل پلی آکریل آمید مادر نیز انجام شده و هیچ جذبی در محلول ۱۰۰۰ppm فسفات مشاهده نشد.

همچنانکه در شکل ۴-۵ مشاهده می شود از طیف های جذبی محلول فسفات باقیمانده به این نتیجه می رسیم که کمپلکس هیدروژل پلی آکریل آمید تشکیل شده با کاتیونهای فلزی مس و نیکل در مقایسه با آهن بیشترین میزان جذب را داشته اند به این دلیل در ناحیه ۴۳۰nm دارای جذب کمتری در مقایسه با آهن است.

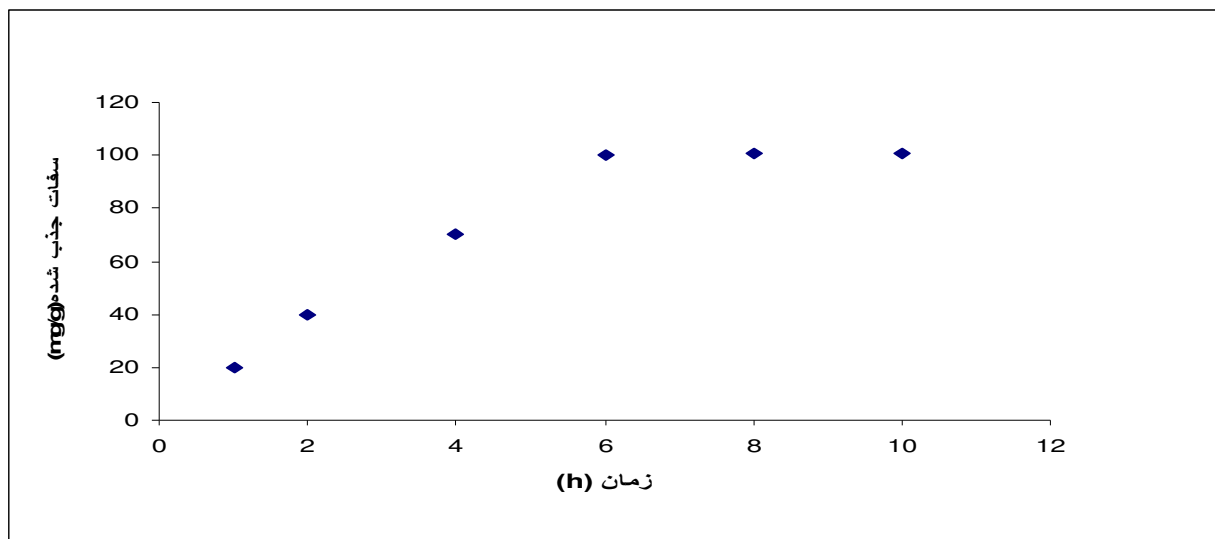
#### ۳-۴ مطالعه جذب فسفات توسط کمپلکس هیدروژل

##### پلی آکریل آمید و نیکل در زمانهای متفاوت

برای بررسی میزان جذب فسفات کمپلکس هیدروژل پلی آکریل آمید پیوند شده با نیکل تقریباً 0.05g از هیدروژل را در تماس با 50ml محلول ۱۰۰ppm فسفات در pH=۷ قرار می دهیم.

بنابراین در مطالعات بعدی از کمپلکس هیدروژل پلی آکریل آمید و نیکل که قابلیت بیشترین مقدار جذب فسفات را دارد استفاده می کنیم.

و میزان فسفات جذب شده توسط هیدروژل نیکل دار شده را در فواصل زمانی متفاوت محاسبه می کنیم.



شکل ۴-۶

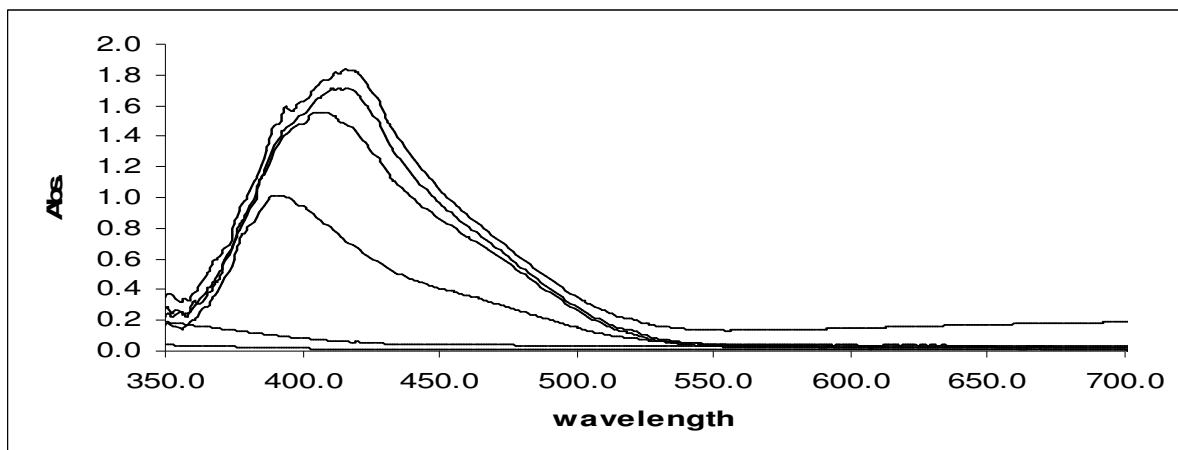
#### ۴-۴ مطالعه جذب فسفات توسط کمپلکس هیدروژل پلی آکریل آمید و نیکل در غلظتهای متفاوت محلول های فسفات

محلولهای فسفات با غلظت های (50ppm, 100ppm, 250ppm, 500ppm, 100ppm) در pH=7 را تهیه کرده و 0.05g از هیدروژل های نیکل دار شده را در تماس با این محلولها قرار می دهیم. بعد از گذشت یک زمان مشخص (۲۴ ساعت) طیف های جذبی را برای هر کدام از محلولها فسفات باقی مانده تهیه می کنیم

شکل (۴ - ۷) طیف های جذبی محلول فسفات باقیمانده را در غلظت های متفاوت نمایش می دهد.

شکل ۴-۶ میزان جذب فسفات را توسط هیدروژل نیکل دار نشان می دهد. مقادیر داده شده میلی گرمهای فسفات جذب شده براساس زمان است. باتوجه به نمودار بدست آمده در می یابیم که بیشترین میزان جذب فسفات در ۶ساعت مشاهده شد و این میزان در حدود ۱۰۰mg فسفات برگرم هیدروژل است.





شکل ۴-۷

ساعت ششم مشاهده گردید و بعد از این مدت جذبی مشاهده نشد و بلاخره نتیجه گیری شد که میزان جذب فسفات توسط هیدروژل های نیکل دار شده با افزایش غلظت فسفات افزایش می یابد .

با توجه به شکل (۷.۴) به این نتیجه می رسیم که میزان جذب فسفات توسط هیدروژل های نیکل دار شده با افزایش غلظت فسفات افزایش می یابد .  
و مقدار 157mg/g جذب فسفات از محلول 1000ppm فسفات حاصل می شود .

### ۵. نتیجه گیری:

هیدروژل های پلی آکریل آمید از طریق فرآیند پلیمرشدن محلول (solution polymerization) تولید شدند. در ادامه کمپلکس هایی از هیدروژل های پلی آکریل آمید پیوند شده با کاتیونهای فلزی آهن ، نیکل و مس تهیه شد. همچنین محلولهای فسفات در غلظت های مختلف تهیه گردید. با استفاده از طیف IR تشکیل کمپلکس ها ثابت گردید. استفاده گردید. از بررسی طیف های جذبی محلول فسفات باقیمانده به این نتیجه رسیدیم که کمپلکس هیدروژل پلی آکریل آمید تشکیل شده با کاتیونهای فلزی مس و نیکل در مقایسه با آهن بیشترین میزان جذب را داشته اند و حداکثر میزان جذب در

- [6] Omidian H., Hashemi S. A., Askari F., Nafisi S.; Modifying Acrylic-Based Superabsorbent. I. Modification of Crosslinker and Comonomer Nature, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 54, 241-249; (1994).
- [7] Omidian H., Hashemi S. A., Sammes P. G., Meldrum I. G.; Modified Acrylic-Based Superabsorbent Polymers. Effect of Temperature and Initiator-concentration, *Polymer*, Vol. 39, 3459-3466; (1998).
- [8] Kulicke W. M., Nottelmann H.; Structure and Swelling of Some Synthetic, Semisynthetic, and Biopolymer Hydrogels, *Adv. Chem. Ser.*, Vol. 223, 15-44; (1989).
- [9] Young L.J. in Brandrup J., *Polymer Handbook*; Immergut E.H., ed., John Wiley & Sons Inc.; New York, sect. II; (1975).
- [10] Polyacrylamide Gels with Electrostatic Functional Group for Molecular Imprinting of Lysozyme, *Analytica Chimica* 504, No 1; 163; (2004)
- [1] Buchholz F. L., Peppas N. A.; Superabsorbent Symposium [1] *Polymers Science and Technology*, Series 573, American Chemical Society, Washington, DC; 34, 35, 92-97, 99-111, 124; (1994).
- [2] Brannon-Peppas L., Harland R. S.; *Absorbent Polymer Technology*, Elsevier, Amsterdam; 9, 33, 99; (1990).
- [3] MacWilliams, D.C.; *Functional Monomers*, Marcel Dekker, Vol. 1; New York; 1; (1973).
- [4] [www.edana.org](http://www.edana.org)
- [5] Chin Y.-R., Al-dayel A.; Acrylic Acid Based Superabsorbent Polymer, Stanford Research Institute, PEP Rev. No. 85-1-2; (1985).