



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سیزدهم شماره‌ی ۵۱
پاییز ۱۴۰۱، صفحات ۴۴-۳۳

سنتر هیدروژل پلی (مالئیک اسید کو اکریلیک اسید) برای حذف یون کادمیوم از ازیساب‌های فاضلاب و ارزیابی خواص ترمودینامیکی و سینتیکی جذب آن

آرمان صمدزاده ممقانی

گروه شیمی کاربردی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

Email: a_samadzadeh@azad.ac.ir

محمدرضا منافی *

گروه شیمی کاربردی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

Email: mr_manafi@azad.ac.ir

محمد حجتی

گروه شیمی کاربردی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

Email: m_hojjati@azad.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۰

تاریخ ارسال: ۱۴۰۱/۱۰/۲۶

چکیده

هیدروژل PMA-AA به روش کopolymer شدن آکریلیک اسید و مالئیک اسید را که بوسیله پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و با استفاده از شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید و آغازگر آمونیوم پرسولفات سنتز شدند. که جاذب کارآمدی برای حذف یون های Cd^{2+} از پساب‌های فاضلاب، بررسی شد. هیدروژل حاصل با روش‌های طیف سنجی زیرقرمز و تجزیه گرما وزن سنجی ارزیابی شدند. نتایج ارتعاش کششی OH گروه‌های عاملی کربوکسیلیک AA و MA، نوار جذب بزرگ و پهنی را در 3000 cm^{-1} نشان داد. فرکانس کشش C=O گروه کربوکسیل در 1631 cm^{-1} در هیدروژل PMA-AA به 1636 cm^{-1} منتقل شد، این تغییرات در فرکانس نشان می‌دهد که جذب هیدروژل یک فرآیند شیمیایی است. تجزیه گرماوزن سنجی از هیدروژل PMA-AA بدون بارگذاری شده نشان داد که کاهش وزن تا ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد هیدروژل آزاد وجود ندارد، اما در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن قابل توجهی وجود داشت که نشان دهنده تجزیه هیدروژل است. این کاهش وزن سریع برای هیدروژل‌های بارگذاری شده با Cd^{2+} در دمای ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش پایداری حرارتی هیدروژل را پس از تماس با یون کادمیوم نشان داد. حداکثر ظرفیت جذب برای Cd^{2+} ۳۹۲/۵۱ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. ایزوترم لانگمویر بهترین توضیح را برای نتیجه کنونی ارائه کرد. این به این دلیل است که سطح هیدروژل همگن و جذب آن تک لایه است و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم جذب را به خوبی نشان داد و همچنین تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی نشان می‌دهد که جذب Cd^{2+} گرمازا است. هیدروژل PMA-AA بارگذاری شده با یون‌های Cd^{2+} واجذب شده و همچنان ظرفیت جذب ۹۹/۳۰ درصد را پس از چهار بار چرخه جذب-واجذب حفظ می‌کند.

کلیدواژه: هیدروژل، جذب، حذف، پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، کادمیوم.

مقدمه

فلزات سمی در آب‌های زیرزمینی وجود دارد. آن‌ها ترکیبات خطرناکی در نظر گرفته می‌شوند زیرا غیر قابل تجزیه زیستی هستند و خطرات آن‌ها با مقدار قرار گرفتن در معرض آن‌ها متناسب است. جی (Hg)، کروم (Cr)، مس (Cu)، کادمیوم (Zn)، کادمیوم (Cd)، کبالت (Co) و نیکل (Ni) به طور منظم در پساب‌های صنعتی شناسایی می‌شوند. علاوه بر این، این فاضلاب‌ها با منابع آب زیرسطحی ترکیب می‌شوند [۱-۲]. با توجه به سمیت آن‌ها، کادمیوم به عنوان عناصر معمولی برای این مطالعه انتخاب شده است. کادمیوم برای بسیاری از سیستم‌های آنزیمی ضروری است و ممکن است باعث ایجاد بیماری‌های جدی و آسیب پانکراس شود. برخی از روش‌ها برای حذف یون‌های فلزات سنگین از فاضلاب استفاده می‌شوند که شامل انعقاد الکتریکی [۳-۴]، رسوب شیمیایی [۵]، تبادل یونی [۶]، استخراج [۷] جذب و غیره برای حذف فلزات سنگین از آب است. کربن فعال [۹-۸]، نانولوله‌های کربنی [۱۰]، نشاسته [۱۱]، خاک رس [۱۲]، سلولز [۱۳-۱۴]، خاک اره [۱۵]، کیتوزان [۱۶-۱۷] و غیره اغلب برای از بین بردن فلزات سمی با این حال، این تکنیک‌ها و همچنین دارای معایبی هستند، از جمله میزان جذب ضعیف، عدم قابلیت استفاده مجدد، پایداری حرارتی کم‌تر و عدم حساسیت به اسیدیته و دما و غیره در این تنظیمات، هیدروژل‌ها به دلیل ساختار ساده، کم، قادر به جذب بیش‌تر هستند. هزینه‌های ساخت و قابلیت استفاده مجدد. هیدروژل‌ها قادرند مقادیر زیادی آب را بدون حل شدن در آن جذب کنند. هیدروژل‌ها موادی هستند که به دلیل نرمی، هوشمندی و قابلیت ذخیره آب، خواص بسیار خوبی دارند. هیدروژل‌ها نمی‌توانند آب زیادی را جذب کنند زیرا جزء آب‌گریزشان است، که در هیدروژل‌های تولید شده از کوپلیمریزاسیون یک مونومر آبدوست با یک مونومر آب‌گریز وجود دارد، استحکام مکانیکی خوبی نشان می‌دهد. پراکندگی های آبی نانوکامپوزیت مبتنی بر پلی (اکریلامید-کو-اکریلیک اسید) و نانولوله کربنی و همچنین خواص رئولوژیکی

نانوکامپوزیت‌ها به طور قابل توجهی در مقایسه با نمونه‌های کوپلیمر خالص بهبود یافته است [۱۸]. سنتز نانوکامپوزیت‌ها از پلی اکریل آمید و اکسید گرافن: کاربرد به عنوان لخته کننده برای تصفیه آب، نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر پلی اکریل آمید/گرافن (PAM/GO) سنتز شده و به عنوان عامل لخته کننده برای پاکسازی فاز حلال استفاده شد [۱۹]. مشاهده شده است که هیدروژل‌های مبتنی بر اسید اکریلیک با پلی اکریل آمید PEG PVA و غیره ترکیب می‌شوند [۲۰-۲۱]. به دلیل گروه‌های جانبی کربوکسیلیک اسید، ویژگی‌های تورم و جذب هیدروژل پلی اکریلیک اسید بسیار بالا خواهد بود. پلی اکریلیک اسید در حال از دست دادن پروتون در آب است و بار منفی می‌گیرد و به عنوان یک پلی الکترولیت عمل می‌کند. به دلیل وجود گروه های یونی، هیدروژل های پلی الکترولیت به قدرت یونی، pH، دما و سایر متغیرها حساس هستند. گروه‌های کربوکسیلیک ساختارهای پیچیده‌ای را در ماتریس پلیمری ایجاد می‌کنند که با فلزات و سایر آلاینده‌های محیطی متصل می‌شوند [۲۲]. با تغییر مقدار کسر آبدوست هیدروژل و میزان پیوند متقابل، ممکن است کیفیت خاصی به هیدروژل داده شود. هیدروژل های مبتنی بر پلی اکریلیک اسید فلزات سنگین را جذب می‌کنند [۲۳]. با این حال، در ادبیات علمی، افزایش آب دوستی پلی اکریلیک اسید با کوپلیمریزاسیون با مونومرهای آبدوست اضافی نادر است زیرا باعث کاهش استحکام مکانیکی ماده می‌شود. بنابراین، ما می‌خواهیم واکنش اسید اکریلیک را با اسید مالئیک پلیمر کنیم تا یک ماتریس پلیمری با قابلیت جذب آب عالی حاصل از مونومرهای آبدوست، که برای به دام انداختن فلزات در داخل آن به کار می‌روند، ایجاد کنیم. علاوه بر این، با تنظیم مقدار پیوند متقاطع، استحکام مکانیکی هیدروژل‌ها نیز اصلاح شد. در این مقاله، ساخت هیدروژل پلی (مالئیک اسید-کو-اکریلیک اسید) که با نام PMA-AA نیز شناخته می‌شود و مناسب بودن آن برای حذف Cd^{2+} به عنوان تابعی از ترکیبات هیدروژل، دما، مدت زمان درمان و شروع یون فلزی مورد بررسی قرار گرفته است. مقدار آب

استوانه‌ای، قطر ۰/۱ سانتی‌متر و طول ۲ سانتی‌متر بودند. هیدروژل‌های PMA-AA نیز با استفاده از همین تکنیک تولید شدند. در اینجا، نسبت MA به AA ۱:۴ بود. تأثیر خنثی سازی بر قابلیت جذب هیدروژل، سطح خنثی سازی AA از ۰ به ۵۰ درصد تغییر یافت.

- تبدیل IR اندازه‌گیری فوریه

هیدروژل‌ها از نظر ساختاری با استفاده از طیف سنج فرسرخ فوریه (پرکین المر، ایالات متحده آمریکا) مشخص شدند. خصوصیات قبل و بعد از جذب یون های فلزی روی هیدروژل انجام شد و همچنین طیف‌های هیدروژل برای شناسایی برهمکنش بین هیدروژل و یون های فلزی گرفته شد.

- آنالیز وزنی حرارتی

برای بررسی پایداری حرارتی هیدروژل قبل و بعد از جذب یون‌های کادمیوم انجام شد و از یک آنالیزر حرارتی TGA₂ (Mettler Toledo)، ساخت کشور سوئیس استفاده شد. یک نمونه ۰/۰۰۷ گرمی در یک فنجان پلاتین در دماهای ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه در محیط نیتروژن با سرعت جریان ۱۰۰ میلی لیتر در دقیقه قرار داده شد.

- حذف Cd²⁺

حدود ۰/۰۱۲۵ گرم هیدروژل به طول ۰/۱ سانتی‌متر در ۲۰۰ میلی لیتر غلظت مشخصی از محلول کادمیوم غوطه ور شد. در فواصل زمانی مشخص، حجم از پیش تعیین شده محلول برای تجزیه و تحلیل غلظت فلز تا رسیدن به تعادل برداشته شد. طیف سنج جذب اتمی (AAS) برای ارزیابی غلظت فلز استفاده شد. آزمایش جذب غلظت یون‌های Cd²⁺ با استفاده از طیف سنج اتمی کوره گرافیت Agilent، ایالات متحده. غلظت شروع محلول فلزی ۱۰ میلی گرم در لیتر بود و تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. مقدار

در طبیعت فراوان است، اما آب آشامیدنی علیرغم اینکه یک ضرورت ضروری است، کمیاب است. بنابراین، فرآیند جذب ممکن است روشی امیدوارکننده برای حذف یون‌های فلزات سنگین از فاضلاب در صورت استفاده از جاذب مناسب باشد. هیدروژل‌های متعددی با جذب حتی در چند دقیقه [۲۶-۲۵] یا زیاد در ساعت [۲۸-۲۷] توصیف شده‌اند. با این حال، این کار یک رویکرد عملی برای جذب تا ۹۰ درصد از فلزات سنگین در ۱۵ دقیقه را توصیف می‌کند. علاوه بر این، کیفیت منحصر به فرد این هیدروژل تولید شده، دفع کامل و بدون از دست دادن فعالیت را نشان می‌دهد، در نتیجه، با جذب زمان کوتاه و قابلیت استفاده مجدد، به عنوان یک رویکرد عملی و مقرون به صرفه تصفیه پساب‌های فاضلاب توصیف می‌شود.

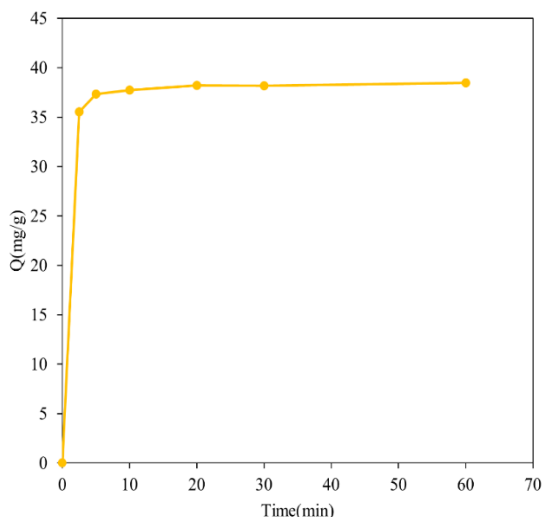
مواد و روش‌ها

اسید مالئیک (MA)، اسید اکریلیک (AA)، آمونیوم پرسولفات (APS)، متیلن بیس اکریل آمید (NMBA) از شرکت Merk، کلرید کادمیوم (II)، اسید اکریلیک و NaOH از سیگما آلدریج تهیه و استفاده شدند و همچنین تمام محلول‌ها در آب دیونیزه تهیه شدند.

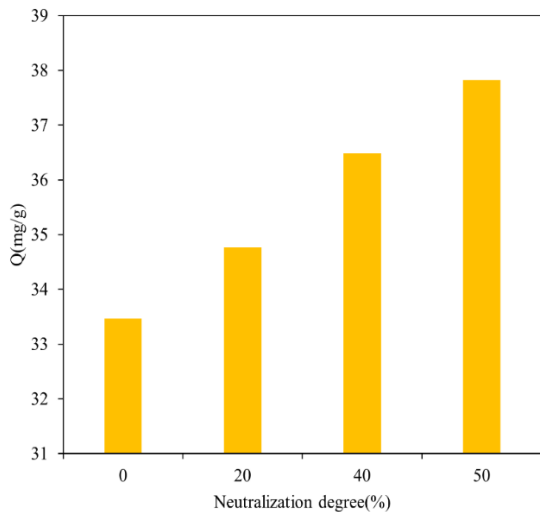
- سنتز هیدروژل‌های PMA-AA

در ۸ میلی لیتر آب، ۰/۵۰ درصد مولی NMBA و ۱/۶۰ درصد مولی APS حل شد و سپس ۲ میلی لیتر AA خنثی شده افزوده شد، محلول در لوله از جنس پلی (وینیل کلراید) به طول ۲۰ سانتی‌متر و قطر ۰/۳ سانتی‌متر ریخته و درب آن بسته شد. دو ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در کوره نگه داشته شد [۲۹]. پس از ایجاد هیدروژل، لوله از اجاق خارج و تا دمای اتاق خنک شد و سپس هیدروژل‌ها از لوله خارج شدند و به قطعات استوانه‌ای کوچک بریده و به مدت ۵ تا ۶ ساعت در آب دیونیزه غوطه‌ور شدند. سپس هیدروژل در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد تا وزن آن ثابت بماند. هیدروژل‌های تولید شده شفاف، الاستیک، نرم و

است. با خنثی سازی، نسبت COO^-/COOH افزایش می‌یابد که بر همکنش فلز- هیدروژل را افزایش می‌دهد. برهمکنش الکترواستاتیکی بیش تر بین COO^- و یون فلزی نسبت به COOH و یون فلزی وجود دارد.



شکل ۱: ظرفیت جذب هیدروژل‌های PMA-AA برای Cd^{2+} (غلظت اولیه یون فلز = ۱۰ میلی گرم در لیتر)



شکل ۲: اثر خنثی سازی AA بر ظرفیت جذب هیدروژل PMA-AA (غلظت اولیه یون فلز = ۱۰ میلی گرم در لیتر)

- تاثیر دما بر جذب فلز

برای تعیین تاثیر دما بر جذب، هیدروژل PMA-AA در محلول های فلزی در چندین دما نگهداری شد. ظرفیت

جذب فلز در واحد وزن هیدروژل در زمان t ، $Q(t)$ (mg/g) از معادله [۳۰] به دست آمد.

$$Q(t) = \frac{\sum (C_0 - C_t) V_c}{m} \quad (1)$$

C_0 و C_t غلظت و غلظت اولیه فلز در زمان t بر حسب mg/L، V_t حجم محلول در لیتر در زمان t و m وزن هیدروژل بر حسب گرم است.

- مطالعات واجذب و جذب

اگر هیدروژل بتواند پس واجذب دوباره احیا شود بسیار سودمند خواهد بود. برای بررسی واجذب، هیدروژل های فلزی در ۲۰ میلی لیتر هیدروکلراید ۰/۱ نرمال در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی گراد) به مدت یک ساعت غوطه ور شدند. سپس نسبت واجذب به صورت [۳۱] محاسبه شد.

Desorption ratio =

$$\frac{(\text{amount of metal ions desorbed into the elution medium})}{(\text{amount of metal ions adsorbed on to the hydrogel})} \quad (2)$$

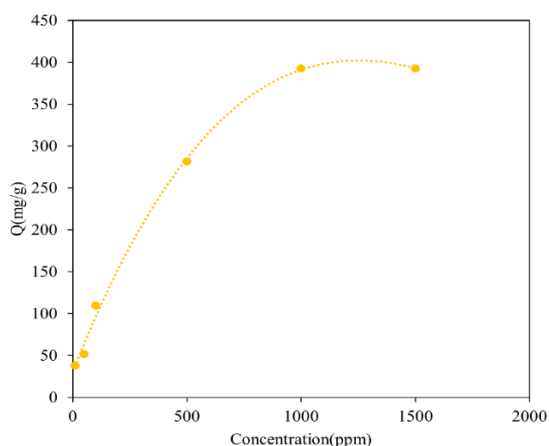
سپس هیدروژل دو بار با آب شستشو داده می‌شود و در محلول های فلزی بازیافت می‌شود. روش جاذب و واجذب چهار بار انجام شد.

نتایج و بحث

- اجزاء تشکیل دهنده هیدروژل و جذب یون Cd^{2+} هیدروژل PMA-AA می‌تواند به عنوان یک جاذب خوب برای حذف یون های Cd^{2+} در پساب های فاضلاب استفاده که در شکل ۱ نشان داده شده است.

این ممکن است به دلیل وجود اسید مالئیک باشد که ظرفیت جذب هیدروژل PMA-AA را از طریق دو گروه کربوکسیلیک افزایش می‌دهد. AA به درجات مختلف (۰-۵۰٪) با ۵ مولار NaOH آبی غلیظ خنثی شد.

هیدروژل PMA-AA با اسید اکریلیک خنثی شده ۵۰ درصد بیشترین جذب را داشت که در شکل ۲ نشان داده شده

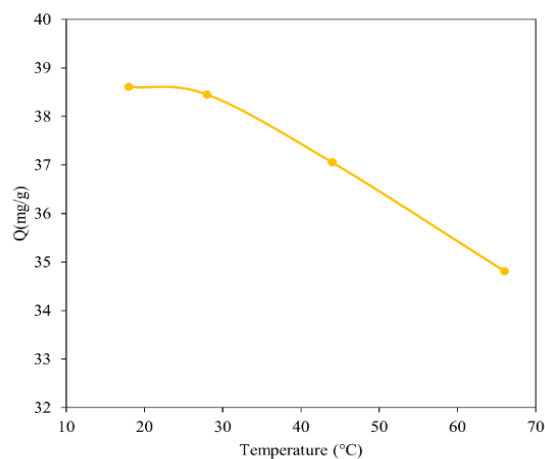
شکل ۴: ایزوترم جذب تعادلی Cd²⁺جدول ۱- جذب جذب Cd²⁺ روی PMA-AA

غلظت اولیه محلول یون فلزی (mg/L)	مقدار جذب یون های Cd ²⁺ (mg/g)
۱۰	۳۸/۱۴
۵۰	۵۱/۶
۱۰۰	۱۰۹/۶۴
۵۰۰	۲۸۱/۶۸
۱۰۰۰	۳۹۲/۵۱
۱۵۰۰	۳۹۲/۵۱

مدل های ایزوترم ممکن است برای مطالعه مکانیسم جذب با مطالعه برهمکنش های بین هیدروژل و یون های فلزی مورد استفاده قرار گیرند. لانگمویر، فروندلیچ و تمکین سه مدل جذب همدمما هستند که به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند. مدل همدمما لانگمویر فرض می کند که جاذب به صورت تک لایه روی سطح جاذب جذب می شود، که مکان های جذب به طور مساوی روی سطح توزیع شده اند، بنابراین مولکول های جذب شده با یکدیگر برهم کنش ندارند. R_L یک پارامتر جذب تعادلی بدون بعد در مدل ایزوترم لانگمویر است [۳۴]. مدل همدمما فروندلیچ یک معادله تجربی است که نشان می دهد جذب چند لایه روی

جذب هیدروژل با افزایش دما از ۱۸ درجه سانتی گراد به ۶۶ درجه سانتی گراد کاهش یافت.

در دماهای بالاتر، سرعت فعال سازی و انرژی فلزات افزایش می یابد و در نتیجه تمایل بیش تری برای خارج شدن سریع تر فلزات از هیدروژل ایجاد می شود و جذب را کاهش می دهد [۳۲-۳۳].

شکل ۳: اثر دما بر جذب Cd²⁺ توسط هیدروژل PMA-AA (غلظت اولیه یون فلز = ۱۰ میلی گرم در لیتر)

- ایزوترم های جذب

در دمای اتاق، هیدروژل بدون بار به غلظت های مختلف یون فلزی (۱۰ تا ۱۵۰۰ میلی گرم در لیتر) اضافه شد و جذب آن بررسی شد.

از شکل ۴ مشخص است که جذب فلز در غلظت اولیه فلز به طور چشمگیری افزایش می یابد و در حدود ۱۰ ppm به تعادل نزدیک می شود.

همچنین ظرفیت جذب هیدروژل PMA-AA با Cd²⁺ در جدول ۱ نشان داده شده است.

هستند، K_L ثابت تعادل جذب لانگمویر مربوط به انرژی اتصال است (L/mg)، و R_L فاکتور جداسازی است که می‌تواند برای تعیین اینکه آیا برای جذب مناسب است ($R_L < 1$) ($0 < R_L < 1$)، جذب نامطلوب ($R_L > 1$) استفاده می‌شود. K_F ثابت تعادل جذب فروندلیچ است و n ثابت قدرت جذب شده است که ممکن است برای ارزیابی قابل جذب بودن یک ماده استفاده شود. مطلوب ($0 < 1/n < 0.5$)، جذب نامطلوب ($1/n > 2$) K_T ثابت تعادل جذب است، b_T ثابت برای گرمای جذب، R ثابت گاز ($8.314 J/mol.K$)، و T دمای مطلق (K) است.

جدول ۲ ویژگی‌های ایزوترم جذب و ضریب همبستگی یون های Cd^{2+} را نشان می‌دهد. شکل ۵ نتایج منحنی تطابق شده را برای مدل همدمما نشان می‌دهد.

جدول ۲ نشان می‌دهد که مدل ایزوترم لانگمویر بهترین تطابق را با داده‌های تجربی دارد، همانطور که با ضریب همبستگی بیش‌تر از $R^2 > 0.957$ نشان داده شده است.

جذب یون‌های Cd^{2+} توسط هیدروژل PMA-AA به صورت جذب تک لایه، با حداکثر ظرفیت جذب نظری $392/51$ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. با استفاده از مدل ایزوترم لانگمویر، ضریب جداسازی ($0 < R_L < 1$) (0.18) R_L به دست آمد که نشان دهنده مناسب بودن شرایط تجربی برای جذب است.

علاوه بر این، مدل همدمما فروندلیچ یک پارامتر همبستگی ($0 < 1/n < 0.5$) (0.4) $1/n$ به همراه داشت که نشان می‌دهد جذب نیز احتمالاً رخ می‌دهد.

سطح جذب است، زیرا مکان‌های جذب به طور مساوی روی سطح جذب توزیع نشده‌اند [۳۵]. مدل همدمما تمکین نشان می‌دهد که جذب منحصر به فرد هست و با افزایش پوشش سطح جذب، گرمای جذب به صورت خطی کاهش می‌یابد [۳۶]. در این کار، این مدل‌ها با داده‌های تجربی تطابق داشتند و مکانیسم جذب هیدروژل PMA-AA بر روی یون‌های Cd^{2+} مورد مطالعه قرار گرفت.

معادله زیر مدل همدمما لانگمویر را نشان می‌دهد:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

معادله زیر ضریب جداسازی R_L را نشان می‌دهد:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

معادله زیر مدل ایزوترمال فروندلیچ را نشان می‌دهد:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

معادله زیر مدل همدمما تمکین را نشان می‌دهد:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (6)$$

در جایی که C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادل (mg/L) Cd^{2+} ، q_e و q_{max} ظرفیت تعادل جذب و اشباع جاذب‌ها (mg/g)

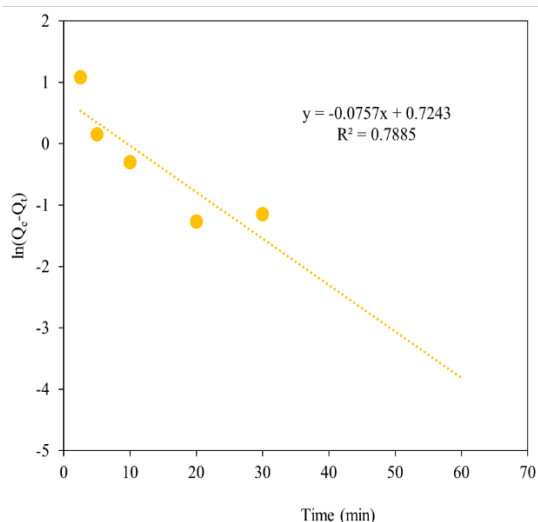
جدول ۲- ثابت‌های مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ و تمکین برای Cd^{2+}

لانگمویر						فروندلیچ						تمکین					
R^2	Q_{max}	K_L	R_L	RMSE	$\Delta Q_e\%$	R^2	K_F	n	RMSE	$\Delta Q_e\%$	$K_T(L/g)$	b_T	$RT/b_T(J/mol)$	R^2	RMSE	$\Delta Q_e\%$	
0.957	476/190	0.003	0.18	19/267	33/139	0.955	11/199	2/0.02	29/522	24/758	0.07	30/934	78/788	0.9059	49/181	10.7/447	

ایمن، سریع و ارزان فلزات نامطلوب را تسهیل می کند. میزان جذب با استفاده از مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم تعیین شد، معادله مرتبه اول شبه [۳۷] است.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

جایی که Q_e و Q_t به ترتیب غلظت فلز در هیدروژل در حالت تعادل (mg/g) و زمان t (min) هستند و k_1 شبه ثابت مرتبه اول (min^{-1}) است. شیب نمودارهای $\ln(Q_e - Q_t)$ با زمان ثابت سرعت (k_1) را نشان داد. مقدار Q_e با استفاده از آنتی لگاریتم y -intercept تعیین شد. شکل ۶

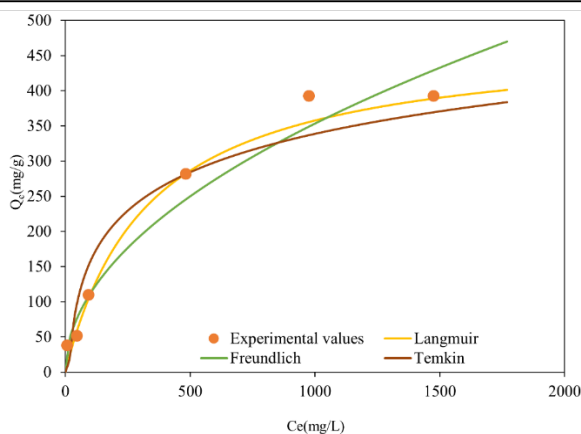


شکل ۶: نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب یون های Cd^{2+} روی هیدروژل PMA-AA

مدل شبه مرتبه دوم یک مدل سینتیکی است که برای توضیح فرآیند جذب استفاده می شود. شکل خطی معادله شبه مرتبه دوم [۳۷] است.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (8)$$

جدول ۴ حاوی مقادیر k_1 ، k_2 ، $h (=k_2 Q_e^2)$ و تحلیل همبستگی R^2 برای مدل های سینتیکی شبه اول و شبه مرتبه



شکل ۵: ایزوترم های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین از Cd^{2+} توسط PMA-AA

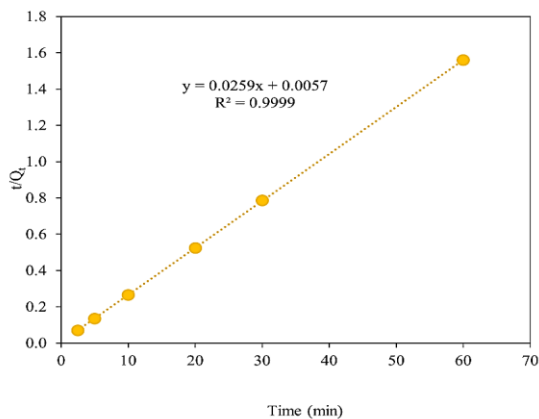
ظرفیت جذب هیدروژل PMA-AA بر اساس نتایج این بررسی در جدول ۳ نشان داده شده است. هیدروژل PMA-AA پتانسیل جذب بیش تری برای Cd^{2+} نسبت به سایر هیدروژل های پلی اکریلیک اسید دارد.

جدول ۳: ظرفیت جذب یون فلز هیدروژل مبتنی بر اسید اکریلیک تهیه شده در کار حاضر در مقایسه با برخی از هیدروژل های اخیرا گزارش شده

منبع	فلز	Q (mg/g)	منبع
۲۳	Cd	۱۶/۵	Poly (N-hydroxy methyl acrylamide-Co-Acrylic acid)
۳۸	Cd	۸۱	Collagen-g-poly (Acrylic acid)
کار حاضر	Cd	۳۹۲/۵۱	Poly (maleic acid-co-acrylic acid)

- بررسی سینتیکی

شکل ۱ جذب یون فلز در برابر زمان نشان داده شده است. مشاهده شد که بیش از ۹۰ درصد فلزات پس از ۱۵ دقیقه حذف شدند و هیدروژل به مدت ۶۰ دقیقه با یون فلز اشباع شد، [۳۷-۳۹-۴۰] افزایش قابل توجه در نرخ جذب در سطح پلیمر را نشان می دهد که [۲۷]. جذب سریع فلزات توسط جاذب از اهمیت عملی برخوردار است زیرا حذف



شکل ۷: نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب یونهای Cd^{2+} روی هیدروژل PMA-AA

دوم از شکل ۷ است. توسط مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم. مقدار ضریب همبستگی مدل شبه مرتبه اول کم تر از مدل شبه مرتبه دوم است، که نشان می‌دهد مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بهتر از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است.

جدول ۴- پارامترهای سینتیکی برای جذب Cd^{2+} روی هیدروژل PMA-AA

شبه مرتبه اول						شبه مرتبه دوم					
Q_e	K_1	h_0	R^2	RMSE	$\Delta Q_e\%$	Q_e	K_2	h_0	R^2	RMSE	$\Delta Q_e\%$
۲/۰۶	۰/۰۷۵۷	۰/۱۶	۰/۷۹	۲۲/۲۴	۶۱/۱۴	۶۱/۳۸	۰/۱۱۷۶۹	۱۷۵/۴۴	۰/۹۹	۰/۱۰	۰/۲۶

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (9)$$

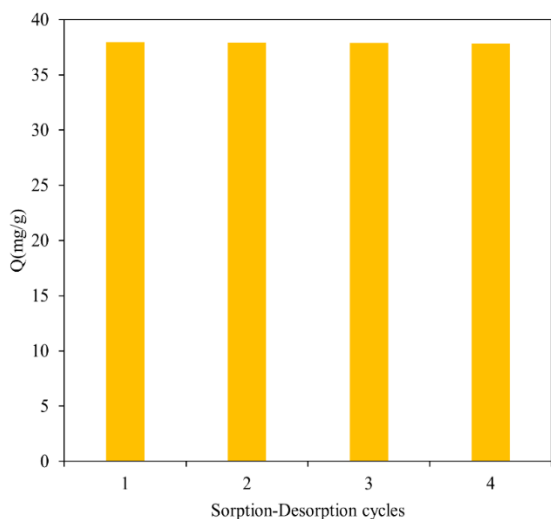
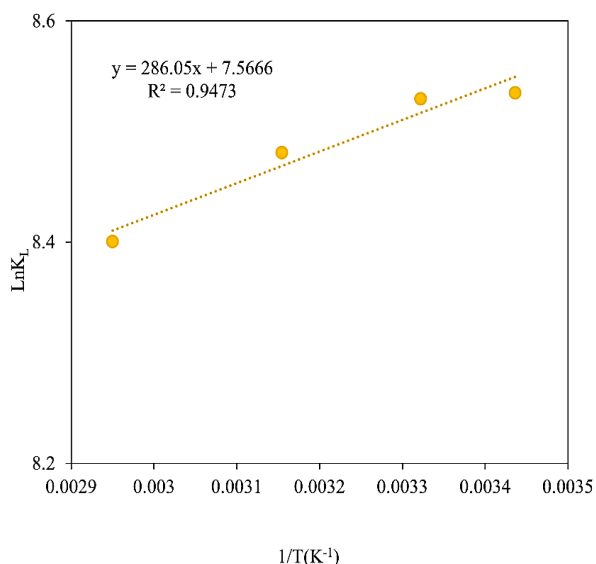
$$\ln K_L = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

R نشان دهنده ثابت گاز (۸/۳۱۴ J/mol.K)، T دمای مطلق (K) و K_L ثابت تعادل جذب لانگمویر (L/mol) است. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، ΔS و ΔH ممکن است از نمودار شیب و قطع $\ln K_L$ در مقابل $1/T$ مشتق شوند. پارامترهای ترمودینامیکی و ضریب همبستگی یون-های Cd^{2+} در جدول ۵ گزارش شده است. ΔG منفی واکنش جذب، ماهیت خود به خودی جذب یونهای Cd^{2+} توسط هیدروژل‌ها را نشان می‌دهد. با افزایش دما، ΔG به تدریج کاهش یافت، که نشان می‌دهد افزایش دمای جذب [۴۲] به جذب یونهای Cd^{2+} توسط هیدروژل‌ها کمک می‌کند. مقدار منفی ΔH واکنش جذب $-۲,۳۷۸$ کیلوژول بر مول بود، نشان می‌دهد که جذب یونهای Cd^{2+} توسط هیدروژل‌ها یک فرآیند گرمازا است. واکنش جذب مقدار ΔS $+۶۲,۹۰۸$ J/mol.K را نشان می‌دهد جذب یونهای Cd^{2+} توسط هیدروژل‌ها یک فرآیند بی‌نظم است.

- جذب Cd^{2+} و بررسی ترمودینامیکی تحت تاثیر دمای جذب
تأثیر دما بر جذب با تغییر دما از ۱۸ تا ۶۶ درجه سانتیگراد مورد مطالعه قرار گرفت. قابلیت جذب Cd^{2+} هیدروژل PMA-AA در دماهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. ظرفیت جذب PMA-AA با افزایش دما کاهش می‌یابد، که نشان می‌دهد جذب یونهای Cd^{2+} توسط هیدروژل PMA-AA گرمازا می‌باشد. برای مطالعه بیش تر تأثیر دما بر جذب، ویژگی‌های ترمودینامیکی جذب در چهار دمای مختلف (۲۹۱، ۳۰۱، ۳۱۷ و ۳۳۹ کلوین) تعیین شد. مدل ایزوترم لانگمویر با داده‌های تجربی بهترین تطابق را داشت. بنابراین تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG (kJ/mol)، تغییر آنتالپی (ΔH (Kj/mol) و تغییر آنتروپی (ΔS (J/mol.K) ممکن است با استفاده از ثابت تعادل K_L محاسبه شوند [۴۱].
طبق فرمول زیر:

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیکی جذب برای جذب Cd^{2+} توسط هیدروژل PMA-AA

ΔG (kJ/mol)				ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R^2
۲۹۱K	۳۰۱K	۳۱۷K	۳۳۹K			
-۲۰/۶۴۹	-۲۱/۳۴۵	-۲۲/۳۵۱	-۲۳/۶۷۶	-۲/۳۷۸	۶۲/۹۰۸	۰/۹۴۷

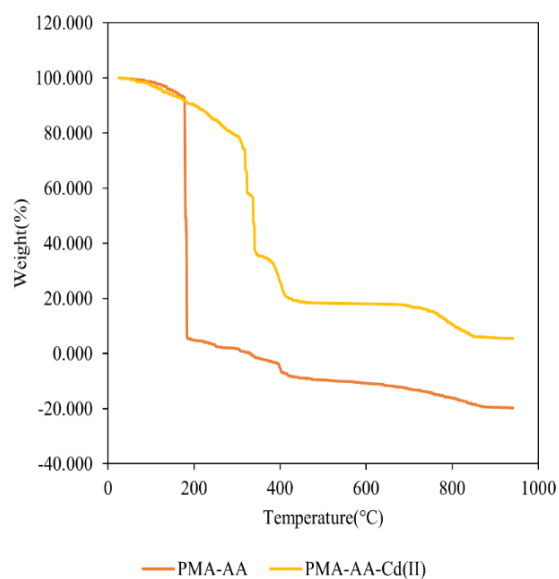
شکل ۹: رابطه بین چرخه های جذب-دفع و ظرفیت جذب هیدروژل PMA-AA برای یون های Cd^{2+} شکل ۸: نمودار $\ln K_d$ در مقابل $1/T$ برای جذب یون های Cd^{2+} (غلظت های اولیه: ۱۰ میلی گرم در لیتر، زمان جذب: ۱ ساعت)

- بررسی و اجذب
- خصوصیات هیدروژل PMA-AA، PMA-AA- Cd^{2+}

از طیف سنجی FTIR و TGA برای مشخص کردن هیدروژل با و بدون یون فلزی استفاده شد. همانطور که در شکل ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است.

طیف FTIR هیدروژل بارگذاری شده با و بدون یون فلزی را برای شناسایی برهمکنش های بین هیدروژل و یون های فلزی بررسی شد. نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در هیدروژل PMA-AA، یک نوار جذب بزرگ در 3000 cm^{-1} یافت شد که با ارتعاش کششی گروه های OH، گروه های کربوکسیلیک AA و MA مرتبط است. پس از بارگذاری Cd، باند جذب قابل توجه گروه C=O در 1706 cm^{-1} سانتی متر در هیدروژل PMA-AA ناپدید شد. فرکانس کشش C=O گروه کربوکسیل در 1631 cm^{-1} در هیدروژل PMA-AA

چهار چرخه آزمایش جذب و واجذب برای تعیین قابلیت استفاده مجدد هیدروژل انجام شد. برای بررسی جذب از محلول های فلزی با غلظت ۱۰ ppm استفاده شد. برای واجذب از هیدروکلراید ۰/۱ نرمال استفاده شد زیرا در pH پایین، محل اتصال هیدروژل پروتونه می شود و باعث می شود یون های H با یون های فلزی رقابت کنند و در نتیجه میل ترکیبی فلز هیدروژل را کاهش می دهند. شکل ۹ رابطه بین تعداد چرخه ها و ظرفیت جذب هیدروژل برای Cd^{2+} را نشان می دهد. حتی پس از چهار چرخه، کاهش قابل توجهی در ظرفیت جذب هیدروژل احیا شده وجود ندارد.



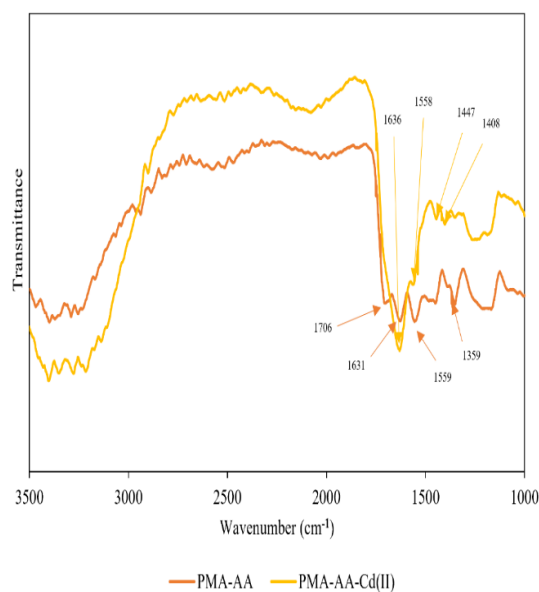
شکل ۱۱: اندازه‌گیری TGA هیدروژل PMA-AA، PMA-AA-Cd²⁺.

نتیجه‌گیری

هیدروژل PMA-AA را که با پلیمریزاسیون رادیکال آزاد سنتز شده و جاذب یون‌های فلزی کارآمدی برای حذف Cd²⁺ از فاز آبی است، بررسی کرد. اثرات دما، زمان و غلظت یون فلزی بر جذب مورد بررسی قرار گرفت که نشان دهنده تعادل در مدت ۶۰ دقیقه به دست آمد و سینتیک جذب شبه سینتیک مرتبه دوم تعیین شد. نتایج با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین ارزیابی شد، اما مدل لانگمویر بهترین توضیح را برای نتیجه فعلی با مقدار رگرسیون ارائه کرد.

($R^2 > 0.957$) و حداکثر ظرفیت جذب ۳۹۲/۵۱ میلی‌گرم بر گرم بود. ظرفیت جذب Cd²⁺ با تجزیه و تحلیل TGA نشان داد که ظرفیت جذب هیدروژل با افزایش دما کاهش می‌یابد. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که جذب یون‌های Cd²⁺ توسط هیدروژل‌های PMA-AA فرآیندی گرمازا است، هیدروژل PMA-AA بارگذاری شده با یون‌های Cd²⁺ واجذب شده در محلول هیدروکلراید ۰/۱ نرمال عملکرد احیاء عالی دارد و همچنان ظرفیت جذب ۹۹/۳۰ درصد را پس از چهار بار چرخه جذب-واجذب حفظ می‌کند.

به ترتیب به 1636 cm^{-1} در هیدروژل‌های حاوی Cd رسید. فرکانس‌های خمشی C-O (۱۵۵۹ و 1359 cm^{-1}) برای Cd²⁺ به ۱۵۵۸ و 1408 cm^{-1} منتقل شدند. این تغییرات در فرکانس IR نشان می‌دهد که جذب هیدروژل یک فرآیند شیمیایی است. هیدروژل فلزات را به دلیل وجود گروه‌های COOH و COO- موجود در AA و MA جذب می‌کند.



شکل ۱۰: طیف FTIR هیدروژل PMA-AA قبل و بعد از جذب Cd²⁺.

شکل ۱۱ نمودار TGA هیدروژل PMA-AA بدون فلز و بارگذاری شده با فلز است. کاهش وزن در مقابل دما است. هیچ کاهش وزنی برای هیدروژل بدون بار تا ۱۵۵ درجه سانتیگراد مشاهده نشد، اما در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن قابل توجهی مشاهده شد که نشان دهنده تجزیه ستون فقرات هیدروژل است. این کاهش وزن سریع برای هیدروژل‌های بارگذاری شده با Cd²⁺ و در دمای ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش پایداری حرارتی هیدروژل را پس از ترکیب با فلزات سنگین نشان داد.

[15] Stafiej, A. and Pyrzynska, K., 2007, Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. Separation and purification technology, 58(1), pp.49-52.

[16] Huang, Q., Zhao, J., Liu, M., Chen, J., Zhu, X., Wu, T., Tian, J., Wen, Y., Zhang, X. and Wei, Y., 2018, Preparation of polyethylene polyamine@ tannic acid encapsulated MgAl-layered double hydroxide for the efficient removal of copper (II) ions from aqueous solution. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 82, pp.92-101.

[17] Mishima, K., Du, X., Sekiguchi, S. and Kano, N., 2017, Experimental and theoretical studies on the adsorption and desorption mechanisms of chromate ions on cross-linked chitosan. Journal of functional biomaterials, 8(4), p.51.

[18] Manafi, M.R., Manafi, P. and Pircheraghi, G., 2017, Rheological Properties of Nanocomposite Aqueous Dispersions Based on Poly (acrylamide-co-acrylic acid) and Carbon Nanotube. Iranian Journal of Polymer Science and Technology, 30(3), pp.207-219.

[19] Manafi, M.R., Manafi, P., Agarwal, S., Bharti, A.K., Asif, M. and Gupta, V.K., 2017, Synthesis of nanocomposites from polyacrylamide and graphene oxide: application as flocculants for water purification. Journal of colloid and interface science, 490, pp.505-510.

[20] Olad, A., Doustdar, F. and Gharekhani, H., 2020, Fabrication and characterization of a starch-based superabsorbent hydrogel composite reinforced with cellulose nanocrystals from potato peel waste. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 601, p.124962.

[21] Braam, K. and Subramanian, V., 2015, A stencil printed, high energy density silver oxide battery using a novel photopolymerizable poly (acrylic acid) separator. Advanced Materials, 27(4), pp.689-694.

[22] Zeng, H., Wang, L., Zhang, D., Wang, F., Sharma, V.K. and Wang, C., 2019, Amido-functionalized carboxymethyl chitosan/montmorillonite composite for highly efficient and cost-effective mercury removal from aqueous solution. Journal of colloid and interface science, 554, pp.479-487.

[23] Rivas, B.L., Pereira, E. and Maureira, A., 2009, Functional water-soluble polymers: polymer-metal ion removal and biocide properties. Polymer International, 58(10), pp.1093-1114.

[24] Mignon, A., De Belie, N., Dubruel, P. and Van Vlierberghe, S., 2019, Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and 'smart' derivatives. European Polymer Journal, 117, pp.165-178.

[25] Zheng, Y. and Wang, A., 2015, Superadsorbent with three-dimensional networks: From bulk hydrogel to granular hydrogel. European Polymer Journal, 72, pp.661-686.

[26] Wang, H., Wang, X., Ma, J., Xia, P. and Zhao, J., 2017, Removal of cadmium (II) from aqueous solution: a comparative study of raw attapulgite clay and a reusable waste-struvite/attapulgite obtained from nutrient-rich wastewater. Journal of hazardous materials, 329, pp.66-76.

[27] Van Tran, V., Park, D. and Lee, Y.C., 2018, Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment. Environmental Science and Pollution Research, 25(25), pp.24569-24599.

[28] Asere, T.G., Mincke, S., Folens, K., Bussche, F.V., Lapeire, L., Verbeken, K., Van Der Voort, P., Tessema, D.A., Du Laing, G. and Stevens, C.V., 2019, Dialdehyde carboxymethyl cellulose cross-linked chitosan for the recovery of palladium and platinum from aqueous solution. Reactive and functional polymers, 141, pp.145-154.

[29] Sinha, V. and Chakma, S., 2019, Advances in the preparation of hydrogel for wastewater treatment: A concise review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(5), p.103295.

[30] Wang, J. and Chen, C., 2014, Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. Bioresource technology, 160, pp.129-141.

در نتیجه PMA-AA و عملکرد احیاء همچنان ۹۹/۳۰ حفظ

می شود

سیاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد

تهران جنوب کمال تشکر را داریم.

منابع

[1] Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucheroval, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G. and Gupta, V.K., 2018, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. Ecotoxicology and environmental safety, 148, pp.702-712.

[2] Saheed, I.O., Da Oh, W. and Suah, F.B.M., 2021, Chitosan modifications for adsorption of pollutants—A review. Journal of hazardous materials, 408, p.124889.

[3] Ajiboye, T.O., Oyewo, O.A. and Onwudiwe, D.C., 2021, Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review. Chemosphere, 262, p.128379.

[4] Thabede, P.M., Shooto, N.D. and Naidoo, E.B., 2020, Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds. South African Journal of chemical engineering, 33(1), pp.39-50.

[5] Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., Hayat, T. and Wang, X., 2016, Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. Environmental science & technology, 50(14), pp.7290-7304.

[6] Ahmad, M., Ahmed, S., Swami, B.L. and Ikram, S., 2015, Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment. Langmuir, 79, pp.109-155.

[7] Qasem, N.A., Mohammed, R.H. and Lawal, D.U., 2021, Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. Npj Clean Water, 4(1), pp.1-15.

[8] Khan, N.A., Hasan, Z. and Jhung, S.H., 2013, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review. Journal of hazardous materials, 244, pp.444-456.

[9] Beaugeard, V., Muller, J., Graillot, A., Ding, X., Robin, J.J. and Monge, S., 2020, Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review. Reactive and Functional Polymers, 152, p.104599.

[10] Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S.K., Grace, A.N. and Bhatnagar, A., 2016, Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. Chemical Engineering Journal, 306, pp.1116-1137.

[11] Agarwal, M. and Singh, K., 2017, Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. Journal of Water Reuse and Desalination, 7(4), pp.387-419.

[12] Ogunsona, E., Ojogbo, E. and Mekonnen, T., 2018, Advanced material applications of starch and its derivatives. European Polymer Journal, 108, pp.570-581.

[13] Godiya, C.B., Cheng, X., Li, D., Chen, Z. and Lu, X., 2019, Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater. Journal of hazardous materials, 364, pp.28-38.

[14] Delavar, M., Bakeri, G. and Hosseini, M., 2017, Fabrication of polycarbonate mixed matrix membranes containing hydrous manganese oxide and alumina nanoparticles for heavy metal decontamination: characterization and comparative study. Chemical Engineering Research and Design, 120, pp.240-253.

- [31] Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A.P., Kim, H.Y. and Joshi, M.K., 2021, Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), p.105688.
- [32] Varaprasad, K., Raghavendra, G.M., Jayaramudu, T., Yallapu, M.M. and Sadiku, R., 2017, A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Materials Science and Engineering: C*, 79, pp.958-971.
- [33] Guleria, A., Kumari, G. and Lima, E.C., 2020, Cellulose-g-poly-(acrylamide-co-acrylic acid) polymeric bioadsorbent for the removal of toxic inorganic pollutants from wastewaters. *Carbohydrate polymers*, 228, p.115396.
- [34] Reddy, D.H.K. and Lee, S.M., 2013, Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in colloid and interface science*, 201, pp.68-93.
- [35] Pang, L., Gao, Z., Feng, H., Wang, S. and Wang, Q., 2019, Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications. *Journal of Controlled Release*, 316, pp.105-115.
- [36] Wang, J. and Zhuang, S., 2017. Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(23), pp.2331-2386.
- [37] Sharma, G., Thakur, B., Naushad, M., Kumar, A., Stadler, F.J., Alfadul, S.M. and Mola, G.T., 2018, Applications of nanocomposite hydrogels for biomedical engineering and environmental protection. *Environmental chemistry letters*, 16(1), pp.113-146.
- [38] Pourjavadi A, Salimi H, Amini-Fazl MS, Kurdtabar M, Amini-Fazl, AR., 2006, Optimization of synthetic conditions of a novel collagen-based superabsorbent hydrogel by Taguchi method and investigation of its metal ions adsorption. *Journal of applied polymer science*. 5;102(5):4878-85.
- [39] Dong, C., Lu, J., Qiu, B., Shen, B., Xing, M. and Zhang, J., 2018, Developing stretchable and graphene-oxide-based hydrogel for the removal of organic pollutants and metal ions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 222, pp.146-156.
- [40] Sennakesavan, G., Mostakhdemin, M., Dkhar, L.K., Seyfoddin, A. and Fatihhi, S.J., 2020, Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties-A review. *Polymer Degradation and Stability*, 180, p.109308.
- [41] Tran, H.N., You, S.J. and Chao, H.P., 2016, Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), pp.2671-2682.
- [42] Wang, Y., Xiong, Y., Wang, J. and Zhang, X., 2017, Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: Highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, pp.903-913.