

سنتز، شناسایی و کاربرد نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت به منظور جذب سرب و کادمیم از آب آلوده

امیر ابراهیم برادران مهدوی^{۱،۴}، ابراهیم پناه پور^{۲*}، روزبه جواد کلباسی^۳، علی غلامی^۲

۱- دانشجوی دکتری خاکشناسی، پردیس علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

۲- دانشیار، گروه خاکشناسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

۳- استادیار، عضو هیأت علمی گروه شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

۴- گروه خاکشناسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

*مسئول مکاتبات: e.panahpour@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۰۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۵/۱۵)

چکیده: در طی دهه اخیر ساخت و کاربرد جاذب‌های مختلف عناصر سنگین از محیط بسیار مورد توجه می‌باشد، در این میان نانوکامپوزیت‌ها بواسطه‌ی داشتن سطح ویژه و تخلخل بالا، قادر به حذف مقادیر نسبتاً زیادی از این گونه آلاینده‌ها از محیط‌های آبی می‌باشند. در این تحقیق نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت سنتز، شناسایی و مورد استفاده قرار گرفت. اثر شرایط تاثیرگذار بر جذب شامل: pH، نسبت بنتونیت به پلی آکریل آمید، میزان جاذب، زمان تماس، غلظت کاتیون و سینتیک عمل جذب مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. ساختار نانوکامپوزیت با روش‌های TEM، BET، FT-IR و XRD شناسایی شد. میزان جذب سرب و کادمیم بوسیله دستگاه جذب اتمی مورد سنجش قرار گرفت. نتایج بررسی‌های ریز ساختاری نشان داد نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت از نظر فاصله لایه‌ها و سطح تماس، نسبت به بنتونیت افزایش چشمگیری داشته است. چنین ساختاری در شرایط بهینه افزایش نسبتاً زیادی از جذب آلاینده‌های کاتیونی سرب و کادمیم را نسبت به جاذب‌های بنتونیت و پلی آکریل آمید نشان می‌دهد. همچنین نتایج بررسی‌ها نشان داد که بیشترین مقدار جذب در pH=6، بهترین نسبت بنتونیت به پلی آکریل آمید ۲/۵:۵، مقدار بهینه جاذب برابر با ۵ گرم بر لیتر، مدت زمان تماس برابر با ۱۲ ساعت و بیشترین جذب فلزات در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد.

واژه‌های کلیدی:

محیط‌های آبی، سرب، کادمیم، بنتونیت، پلی آکریل آمید.

۱- مقدمه

تغییر خواص مواد تشکیل دهنده، تخلخل کافی و افزایش فاصله بین لایه‌ای می‌باشند [۱-۲].
سنتز ترکیبات هیبریدی آلی-غیرآلی پلیمردار با خواص ترکیبات پلیمری و خواص ترکیبات اکسید معدنی منجر به تهیه ساختارهای

نانو کامپوزیت‌ها ترکیبات هیبریدی (آلی- معدنی) با خواص جذب سطحی و بین لایه‌ای قوی، سطح تماس بسیار زیاد، انحلال سریع، قدرت واکنش بالا، قابلیت بازیابی تبادلی و جذب کاتیون زیاد، سهولت در سنتز، امکان جایگزینی شیمیایی برای

برای شناسایی نانو کامپوزیت سنتز شده از دستگاه‌های: ۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل MIRA3TESCAN-XMU، ۲- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips TW3714، ۳- دستگاه جذب-واجذب نیتروژن (BET) مدل Belsorpmini II، ۴- طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) مدل PerkinElmer spectrum 65 و ۵- دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM30 electron microscope استفاده شد.

اندازه‌گیری غلظت کاتیون‌های سرب در شرایط ($\lambda=283.3\text{nm}$, silt=0.2nm, mA=30) و کادمیم در شرایط ($\lambda=228.8\text{nm}$, silt=0.7nm, mA=4) از محلول‌های آبی و نمونه‌های آب، توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای^۱ مدل PerkinElmer Analyst 300 انجام گردید.

۲-۳- فرآوری و آماده‌سازی بنتونیت

در ابتدا بنتونیت مورد آزمایش از نظر: ۱- حذف ناخالصی‌های کوارتز و فلدسپار، ۲- حذف ناخالصی‌های کربناته و کلسیت و ۳- فرآوری توسط یون سدیم‌آماده سازی گردید.

۲-۴- سنتز نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید- پلی استایرن/بنتونیت

بعد از آماده سازی بنتونیت، جهت سنتز نانو کامپوزیت مورد نظر از روش پلیمر شدن درجا استفاده شد. بدین منظور از بنتونیت فرآوری شده و مونومر آکریل آمید و حلال THF (تتراهیدروفوران) در حضور بنزوئیل پروکساید و استایرن استفاده گردید.

۲-۵- بررسی اثر شرایط آزمایشگاهی در جذب کاتیون‌های Pb^{+2} و Cd^{+2} توسط نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید- پلی استایرن/بنتونیت

۲-۵-۱- اثر pH

نتایج حاصل از بررسی اثر pH در جذب کاتیون‌های Pb^{+2} و Cd^{+2} بطور مجزا، توسط نانو کامپوزیت مورد نظر با توجه به

جدید با قرار گیری پلیمر بین لایه‌های بنتونیت و ایجاد خواص بسیار مطلوب در عمل جذب می‌گردد [۳-۵].

یکی از کاربردهای نانو کامپوزیت‌ها حذف و تصفیه آلاینده‌ها از جمله عناصر سنگین از محیط زیست می‌تواند باشد. عناصر سنگین و ترکیبات آن‌ها با زیاد شدن فعالیت‌های صنعتی و کاربرد بیش از اندازه سموم کشاورزی، افزایش روز افزون آن‌ها در محیط زیست به مقدار بسیار زیاد مشاهده می‌گردد [۶-۷]. عناصر سنگین، به علت ابقاء در محیط زیست، پایداری فراوان، تشکیل ترکیبات آلاینده مختلف به عنوان آلاینده ثانویه با اثر گذاری متعدد و مخرب، عدم تجزیه سریع خود بخودی توسط عوامل محیطی، تجمع بیولوژیکی در بافتهای حیاتی جانداران مورد توجه فراوان می‌باشند [۸-۹]. بدین منظور محققین جهت حذف و تصفیه آن‌ها روش‌های مختلف مانند بارش و رسوب شیمیایی [۱۰]، تبادل یونی [۱۱]، اسمز معکوس [۱۲]، فیلتراسیون [۱۳]، انعقاد و لخته سازی [۱۴]، تکنیک‌های الکتروشیمیایی، فرآیندهای اکسایش و کاهش و عمل جذب توسط جاذب‌های مناسب [۱۵] را مورد بررسی قرار داده‌اند. از بین تمامی روش‌ها، روش جذب با توجه به توانایی در سنتز جاذب‌های مختلف با کارایی بالا، هزینه کم، قابلیت بازیابی، عدم اثر گذاری بر محیط زیست، جذب چندین آلاینده به طور همزمان و عملکرد سریع در عمل جذب، بسیار مناسب می‌باشد [۱۶-۱۷]. در این تحقیق اثر شرایط تاثیر گذار بر جذب شامل: pH، نسبت بنتونیت به پلی آکریل آمید، میزان جاذب، زمان تماس، غلظت کاتیون و سینتیک عمل جذب مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- مواد

مواد مصرفی برای انجام واکنش‌های شیمیایی از کمپانی آلدريج، مرک، فلوکا با خلوص بالا و بنتونیت استفاده شده از معدن مهریجان- سلفچگان ایران تهیه شد.

۲-۲- روش‌های شناسایی

(۲-۵-۴) انجام شد، میزان کاتیون‌های باقیمانده در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی سنجش گردید [۲۰].

۶-۲- ایزوترم‌های جذبی و سینتیک جذب

ایزوترم‌های جذب و سینتیک مرتبط با آن توسط الگوهای لانگمیر و فروندلیچ و معادلات شبه مرتبه اول و دوم مورد بررسی قرار گرفت [۲۱-۲۲].

۳- نتایج و بحث

۱-۳- بررسی الگوی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بنتونیت فرآوری شده، نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت و نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت بازیابی شده پس از فرآیند جذب را نشان می‌دهد.

مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه بنتونیت و پلی آکریل-پلی استایرن/بنتونیت نشان می‌دهد که ساختار بنتونیت پس از هیبرید شدن با پلیمر تغییر چندانی نکرده است و قرارگیری پلیمر در میان لایه‌های بنتونیت باعث برهم خوردن الگوی کریستالی بنتونیت نشده است. در این میان در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت مقداری فاز آمورف مشاهده می‌شود ($2\theta=15-30$) که این مربوط به حضور رشته‌های پلیمری آمورف پلی آکریل آمید است. نکته قابل توجه این است که ساختار کریستالی نمونه جذب بازیابی شده کاملاً مشابه با ساختار کریستالین جذب اصلی بوده و این نشان دهنده پایداری نمونه جذب به کار رفته می‌باشد. بنابراین جذب تهیه شده قابلیت چندین بار استفاده به عنوان جذب پس از یک دوره بازیابی ساده را خواهد داشت.

از طرف دیگر با مقایسه فواصل بین لایه‌ای بنتونیت و نانو کامپوزیت مشخص شد که پس از قرارگیری رشته‌های پلیمری بر روی بنتونیت، فواصل بین لایه‌ای افزایش یافته و این خود اثبات کننده قرارگیری رشته‌های پلیمری در میان لایه‌های بنتونیت است [۲۳].

حاصل ضرب انحلالی، در محدوده $pH=2-7$ ، میزان جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، نسبت بنتونیت/پلیمر ۱:۱ و زمان تماس ۶ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. سپس جاذب از محیط خارج گردید و مقدار کاتیون‌های باقی مانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. همچنین جهت مقایسه نتایج در شرایط مشابه، جذب کاتیون‌ها توسط بنتونیت و پلی آکریل آمید نیز اندازه‌گیری شد.

۲-۵-۲- اثر نسبت بنتونیت به پلیمر پلی آکریل آمید در جذب کاتیون‌های Pb^{+2} و Cd^{+2} توسط نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت

آزمایش برای نسبت‌های بنتونیت به پلی آکریل آمید (۱:۱)، (۱:۰): (۰/۵) و (۰/۲۵) در شرایط اشاره شده در قسمت (۲-۵-۱) انجام شد و میزان کاتیون‌های باقیمانده در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی سنجش گردید.

۳-۵-۲- اثر مقدار جاذب در کاتیون‌های Pb^{+2} و Cd^{+2}

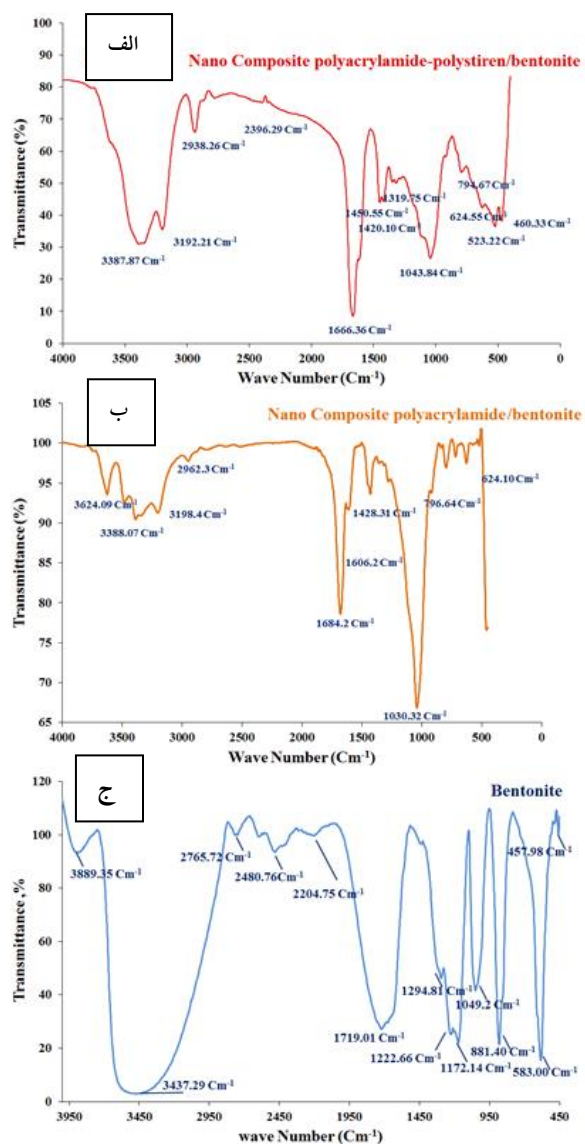
آزمایش‌ها برای مقدارهای جاذب ۵، ۸، ۱۰ و ۱۲ گرم بر لیتر در شرایط اشاره شده در قسمت (۲-۵-۲) انجام شد و میزان کاتیون‌های باقیمانده در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی سنجش گردید [۱۸].

۴-۵-۲- اثر زمان تماس در جذب کاتیون‌های Pb^{+2} و Cd^{+2}

آزمایش‌ها در زمان‌های ۲، ۴، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت برای نانو کامپوزیت، بنتونیت و پلی آکریل آمید در شرایط اشاره شده در قسمت (۲-۵-۳) انجام گردید. میزان کاتیون‌های باقیمانده در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد [۱۹].

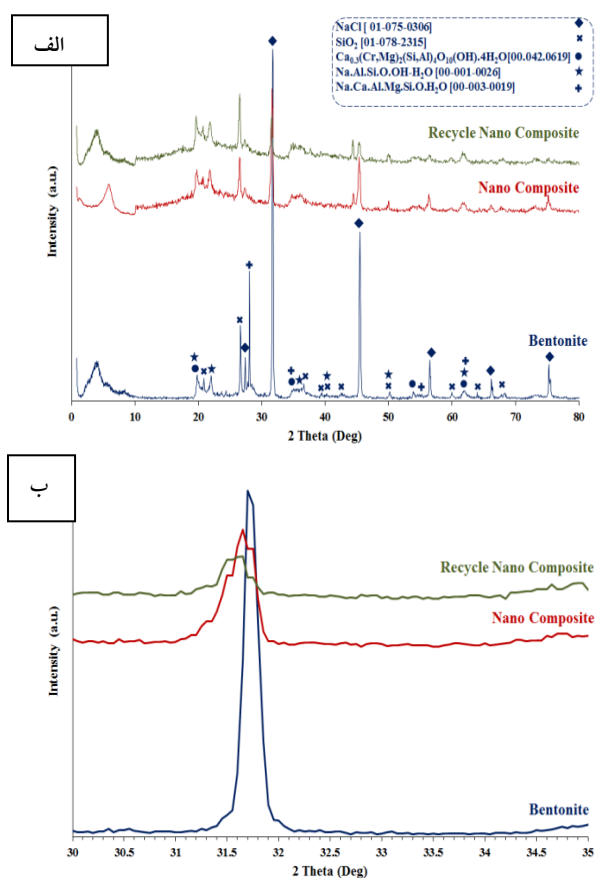
۵-۵-۲- اثر غلظت در جذب کاتیون‌های Pb^{+2} و Cd^{+2}

آزمایش در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در شرایط اشاره شده در قسمت



شکل (۲): طیف‌های مادون قرمز: (الف): بنتونیت، (ب): نانو کامپوزیت پلی استایرن/بنتونیت و (ج): نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید/بنتونیت

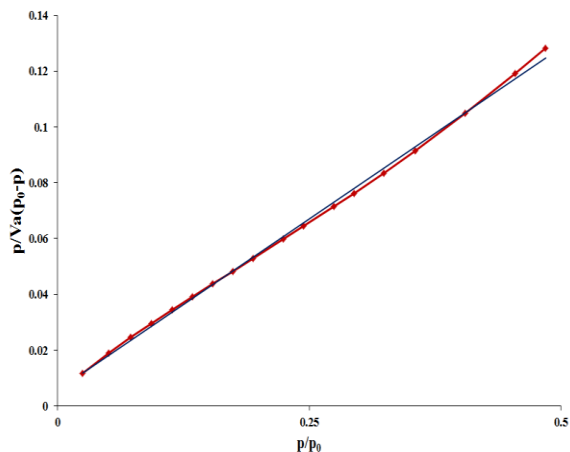
شکل (۲-الف) ارتعاشات کششی c=c حلقه آروماتیک استایرن می‌باشد. شکل (۲-ب) پیک‌ها در ناحیه Cm⁻¹ ۳۲۰۰ و ۳۴۰۰ ارتعاشات کششی گروه NH₂ پلی آکریل آمید و هیدروکسید سطح بنتونیت در ناحیه Cm⁻¹ ۱۶۶۰ ارتعاشات کششی گروه کربونیل پلی آکریل آمید و در ناحیه Cm⁻¹ ۱۴۲۸ مربوط به C-H کششی آلیفاتیک پلی آکریل آمید و در ناحیه Cm⁻¹ ۱۰۳۰ ارتعاشات کششی پیوند Si-O-Si بنتونیت



شکل (۱): (الف): تصویر پراش پرتو ایکس بنتونیت، نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت و نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت بازایی شده در $2\theta=0-80$ و (ب): بنتونیت، نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت و نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت بازایی شده در $2\theta=30-35$

۳-۲- بررسی طیف‌های مادون قرمز FT-IR

شکل (۲) طیف‌های مادون قرمز نمونه‌های بنتونیت، نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید/بنتونیت و نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت را نشان می‌دهد.

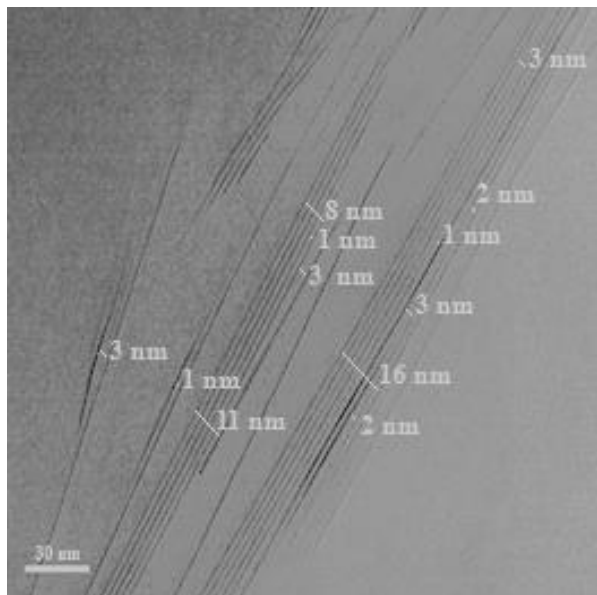


شکل (۳): BET نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بتونیت

در جدول (۱) نتایج حاصل از نمودارها هم دمایی جذب/واجذب نیتروژن، BJH و BET مربوط به نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بتونیت نشان داده شده است.

جدول (۱): آنالیز جذب-واجذب نیتروژن نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بتونیت

S_{BET} (m^2/g)	D (nm)	V_P (cm^3/gr)	S_{long} (m^2/g)	$S_{mp-Plot}$ (m^2/g)	d_p (nm)	S_{T-Plot} (m^2/g)	2t (nm)	V_P (cm^3/gr)
28	32.5	0.14	26.8	22.8	2	49.7	1.4	0.11



شکل (۴): تصویر TEM بتونیت

می باشد. شکل (۲-ج) پیک در ناحیه $3437 cm^{-1}$ مربوط به OH آب و گروه و هیدروکسیل متصل به بتونیت و پیک های ناحیه 1172 و 881 ارتعاشات کششی و خمشی Si-O-Si و Si-O-Al می باشد [۲۴].

۳-۳- بررسی نمودار هم دمایی جذب/واجذب نیتروژن

در شکل (۳) سنجش BET مربوط به نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بتونیت مشاهده می شود. در بررسی نتیجه آنالیز و سنجش BET میزان سطح ویژه نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بتونیت $S_{BET}=28 m^2/g$ به دست آمد که نسبت به $S_{BET}=11/4 m^2/g$ بتونیت افزایش قابل قبول را نشان می دهد.

نتایج آنالیز BET مربوط به نانو کامپوزیت مورد نظر افزایش قابل قبول سطح را نشان می دهد [۲۵].

۳-۴- بررسی میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM

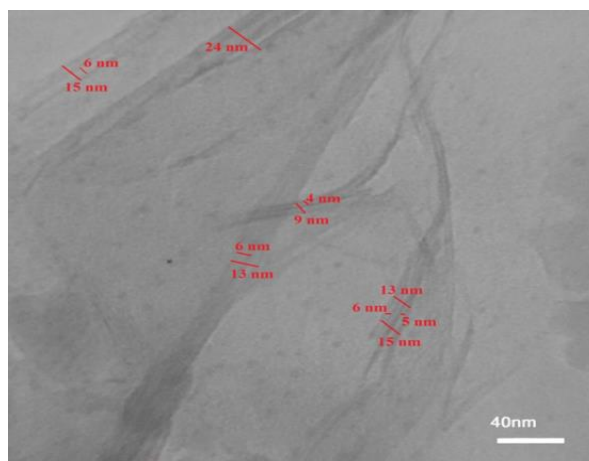
تصاویر TEM مربوط بتونیت فرآوری شده در شکل (۴) نشان داده شده است در این تصویر نمونه بتونیت با ساختار لایه ای و اندازه فواصل بین لایه ای حدود ۱ تا ۲ نانومتر مشخص است.

شکل (۵) نحوه ی قرارگیری رشته های پلیمری در میان فواصل بین لایه ای بتونیت در نانو کامپوزیت، همچنین ساختار لایه ای بتونیت را نشان می دهد. در این تصویر اندازه فواصل بین لایه ای حدود ۲ تا ۳ نانومتر است. افزایش فواصل بین لایه ای حاکی از قرارگیری رشته های پلیمری در بین لایه های بتونیت است. چنین مشاهداتی در آنالیز XRD نیز بدست آمده است [۲۶-۲۷].

۱-۵-۳- اثر pH

نتایج حاصل از تغییر Ph بر جذب یونها توسط جاذب‌های مورد مطالعه در جدول (۲) آورده شده است، بر این اساس بیشترین مقدار جذب در pH=6 به دست آمد.

با توجه به نتایج بدست آمده مشخص گردید که در pH بالا معمولاً جداسازی کاتیون‌ها علاوه بر جذب توسط جاذب، به صورت رسوب هیدروکسید نیز انجام می‌شود و در pH پایین مزاحمت گونه H^+ برای بستر پلیمری نانوکامپوزیت که از طریق پروتونه شدن گروه‌های O و N پلیمر صورت می‌گیرد منجر به اشغال جایگاه‌های جذب گردیده و جذب را کاهش می‌دهد [۲۸].



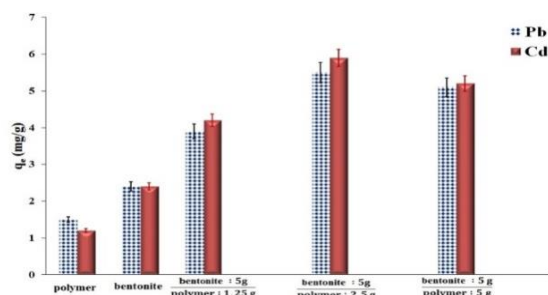
شکل (۵): تصویر TEM نانوکامپوزیت پلی‌آکریل‌آمید-پلی استایرن/بنتونیت

۵-۳- نتایج بررسی اثر شرایط آزمایشگاهی در جذب کاتیون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} توسط جاذب‌های پلی‌آکریل‌آمید-پلی استایرن/بنتونیت، پلی‌آکریل‌آمید، بنتونیت

جدول (۲): نتایج تاثیر تغییرات و مقایسه pH بر میزان جذب کاتیون‌های سرب و کادمیم توسط جاذب‌های نانوکامپوزیت پلی‌آکریل‌آمید-پلی استایرن/بنتونیت، پلی‌آکریل‌آمید، بنتونیت

pH	Cd-Nano Composite qe (mg/g)	Pb-Nano Composite qe (mg/g)	Cd-Clay qe (mg/g)	Pb-Clay qe (mg/g)	Pb-Polymer qe (mg/g)	Cd-Polymer qe (mg/g)
2	1.7	1.8	0.8	0.9	0.42	0.5
3	2.4	2.6	1.1	1.3	0.63	0.7
4	3.7	3.8	1.7	2	0.9	1.1
5	5.2	5.4	2.4	2.7	1.2	1.5
6	5	5.3	2.2	2.65	1.1	1.4
7	4.95	5.15	2.15	2.6	1.05	1.3

میزان جذب کاتیون‌ها توسط نانوکامپوزیت با نسبت بنتونیت به پلیمر (۱:۰/۵) به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش نشان داد.



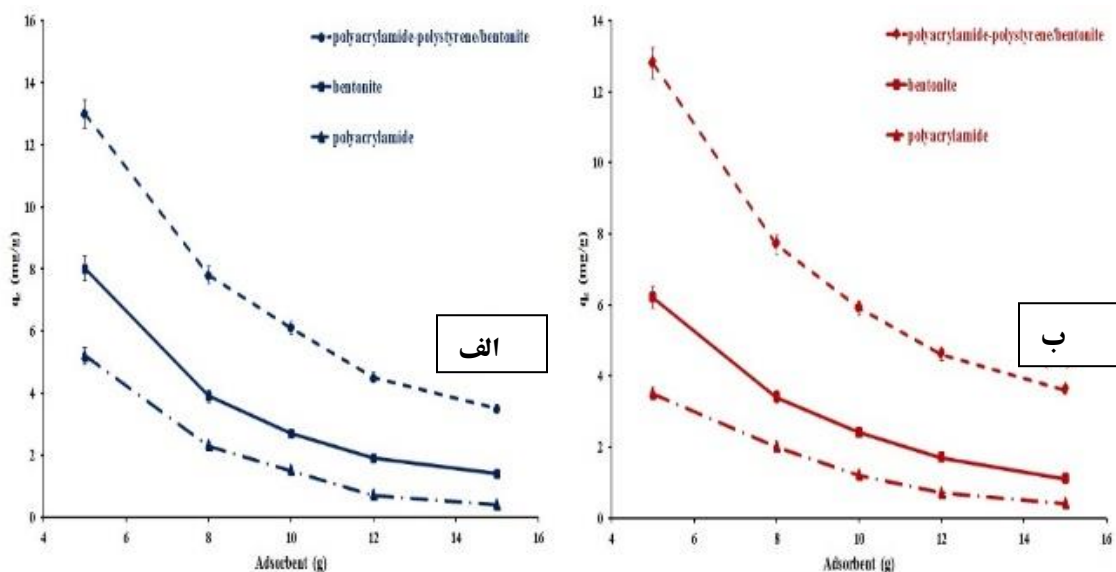
شکل (۶): تاثیر تغییرات نسبت بنتونیت به پلی‌آکریل‌آمید بر میزان جذب کاتیون‌های سرب و کادمیم توسط جاذب نانوکامپوزیت پلی‌آکریل‌آمید-پلی استایرن/بنتونیت

۲-۵-۳- اثر نسبت بنتونیت به پلیمر پلی‌آکریل‌آمید

نتایج حاصل از تاثیر نسبت بنتونیت به پلیمر بر میزان جذب کاتیون‌های سرب و کادمیم توسط نانوکامپوزیت سنتز شده در شکل (۶) نشان داده شده است. آزمایش‌ها در نسبت‌های بنتونیت به پلیمر ۱:۱، ۱:۰/۵ و ۱:۰/۲۵ بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش میزان پلیمر نسبت به بنتونیت، ابتدا میزان جذب تا نسبت (۱:۰/۵) به دلیل مسدود شدن حفرات بنتونیت توسط پلیمر افزایش یافته و پس از آن با افزایش بیشتر پلیمر در نانوکامپوزیت جذب کاهش می‌یابد.

۳-۵-۳- اثر میزان جاذب

نتایج حاصل از تاثیر میزان جاذب بر جذب کاتیون‌های سرب و کادمیم در شکل (۷) نشان داده شده است.



شکل (۷): تاثیر تغییرات و مقایسه مقدار جاذب‌های نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت، پلی آکریل آمید و بنتونیت بر میزان جذب کاتیون‌های: (الف): سرب و (ب): کادمیم

استایرن/بنتونیت، پلیمر و بنتونیت در جدول (۳) مشاهده می‌شود. آزمایش‌ها در زمان‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۲ و ۲۴ ساعت بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس به دلیل این که فرصت تبادل بیشتر فراهم می‌شود تا حدی مقدار جذب افزایش می‌یابد. طوری که بیشترین میزان جذب در زمان ۱۲ ساعت صورت گرفت و پس از آن به دلیل اینکه اکثر جایگاه‌های جذب اشغال گردیده‌اند تقریباً ثابت باقی ماند [۳۰].

آزمایش‌ها در حضور مقادیر ۵، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۵ گرم از جاذب بررسی گردید. در خصوص اثر مقدار جاذب بر میزان جذب می‌توان گفت با افزایش مقدار جاذب، سهم جذب شونده نسبت به میزان جاذب به دلیل افزایش تعداد زیاد جایگاه‌های غیر اشباع جذب، کاهش می‌یابد. این روند کاهشی در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب به دلیل تعداد زیاد جایگاه‌های غیر اشباع جذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از جایگاه‌های جذبی که می‌تواند در عمل جذب شرکت نماید به دلیل محدود بودن کاتیون‌های سرب و کادمیم به صورت آزاد باقی خواهد ماند [۲۹].

با توجه به نتایج بدست آمده، مقدار بهینه جاذب برای جذب کاتیون‌های سرب و کادمیم برابر با ۵ گرم بدست آمد.

۳-۵-۴- اثر زمان تماس

نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس بر میزان جذب کاتیون سرب و کادمیم توسط نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی

جدول (۳): نتایج تاثیر تغییرات زمان تماس جذب توسط جاذب‌های نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت، پلی آکریل آمید و بنتونیت بر میزان جذب

کاتیون‌های سرب و کادمیم

Contact time with absorbent (hr)	Pb-Nano Composite qe (mg/g)	Pb-Clay qe (mg/g)	Pb-Polymer qe (mg/g)	Cd-Nano Composite qe (mg/g)	Cd-Clay qe (mg/g)	Cd-Polymer qe (mg/g)
2	6.2	3.1	1.9	6.5	3	1.8
4	9.5	5.5	3.7	9.8	4.7	2.7
6	13	8	5.2	12.8	6.2	3.5
8	14.9	9.7	6.4	15.2	7.7	4.3
12	16.8	10.4	7.2	16.9	8.6	5.1
24	16.7	10.3	7.1	16.85	8.5	5

۵-۳-۵- اثر غلظت

برخوردهای موثر با جایگاه‌های جذبی و نیروی محرکه انتقال افزایش می‌یابد که این روند به دلیل اشغال شدن اکثر جایگاه‌های جذبی توسط جذب شونده، با شیب ملایم پیش می‌رود [۳۱]. با توجه به نتایج بدست آمده بهترین نتیجه جذب کاتیون‌های سرب و کادمیم توسط جاذب‌ها در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر حاصل شده است.

نتایج حاصل از تاثیر غلظت محلول‌ها بر میزان جذب کاتیون سرب و کادمیم توسط جاذب نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت، پلیمر و بنتونیت در جدول (۴) مشاهده می‌شود. غلظت‌های مورد بررسی در محدوده ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت کاتیون مورد نظر میزان جذب توسط جاذب افزایش می‌یابد زیرا با افزایش غلظت،

جدول (۴): نتایج تاثیر تغییرات غلظت کاتیون‌های سرب و کادمیم در فرآیند جذب توسط جاذب‌های نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت،

پلی آکریل آمید و بنتونیت

Contact time with absorbent (hr)	Pb-Nano Composite qe (mg/g)	Pb-Clay qe (mg/g)	Pb-Polymer qe (mg/g)	Cd-Nano Composite qe (mg/g)	Cd-Clay qe (mg/g)	Cd-Polymer qe (mg/g)
10	16.8	10.4	7.2	16.9	8.6	5.1
20	19.7	11.3	7.9	19.9	10.1	6.6
30	23	13.1	9	23.5	12	7.9
40	27.2	14.9	10.1	26.9	13.9	9.1
50	31.8	16.8	11.1	30.5	15.8	10.5
75	37.4	18.8	12	34.6	17.7	11.7
100	41.7	21	13.3	39.2	19.8	13
125	45.8	23.2	14.5	44.1	22.5	14.8
150	49.8	24.7	15.3	48.2	24.7	16.3
200	49.7	24.6	15.2	48.1	24.6	16.2

۶-۵-۳- بررسی سینتیک جذب

[۳۲-۳۴]. در شکل‌های (۸) و (۹) مدل‌های سینتیک جذب برای

کاتیون‌های سرب و کادمیم نشان داده شده است.

چنانچه گفته شد، در حالت کلی سینتیک جذبی فلزات سنگین از دو معادله شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند

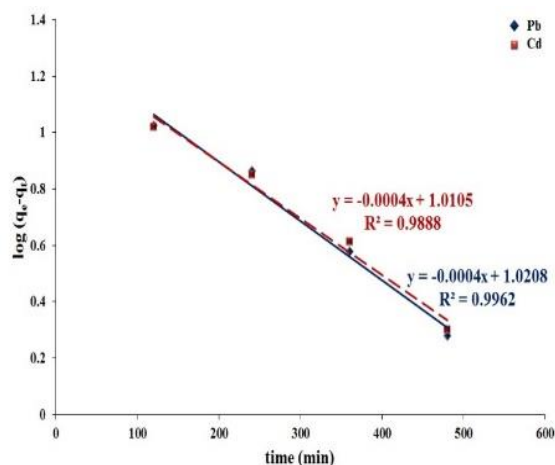
کاتیون‌های سرب و کادمیم توسط نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت نسبت به بنتونیت و پلی آکریل آمید را نشان داد بیشترین مقدار جذب در $\text{pH}=6$ ، بهترین نسبت بنتونیت به پلی آکریل آمید $1:0.5$ بود که در این نسبت جذب فلزات مذکور از متوسط $1/5$ به 6 میلی گرم بر گرم افزایش یافت، مقدار بهینه جذب برابر با 5 گرم بر لیتر، مدت زمان بهینه تماس برابر با 12 ساعت و بیشترین جذب فلزات در غلظت 150 میلی گرم بر لیتر به دست آمد. صحت این نتیجه گیری با بررسی ایزوترم‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ و سینتیک عمل جذب مورد تایید قرار گرفت.

از دیگر امتیازات استفاده از این روش می‌توان به: (۱) مقرون به صرفه بودن سنتز نانو کامپوزیت به علت ارزانی و فراوانی بنتونیت و پلی آکریل آمید، (۲) روش سنتز و کاربرد آسان نانو کامپوزیت و (۳) نداشتن هیچ گونه آثار تخریبی و مضر بر محیط زیست به علت اینکه پیکره نانو کامپوزیت از بنتونیت ساخته شده، اشاره نمود.

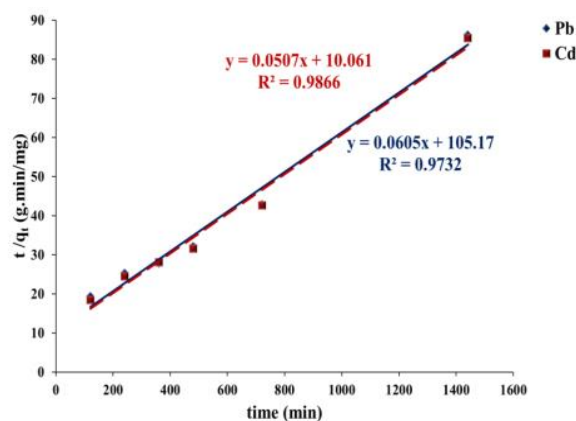
۵- مراجع

- [1] K. Jlassi, M. Benna-Zayan, S. Thomas & M. M. Chehimi, "Clay/polyaniline hybrid through diazonium chemistry: Conductive nanofiller with unusual effects on interfacial properties of epoxy nanocomposites", *Langmuir*, Vol. 32, pp. 3514-3524, 2016.
- [2] K. Jlassi, R. Abidi, M. Benna, M. M. Chehimi, P. Kasak & I. Krupa, "Bentonite-decorated calix [4] arene: A new, promising hybrid material for heavy-metal removal", *Applied Clay Science*, Vol. 161, pp. 15-22, 2018.
- [3] D. H. Park, S. J. Hwang, J. M. Oh, J. H. Yang & J. H. Choy, "Polymer-inorganic supramolecular nanohybrids for red, white, green, and blue applications", *Progress in Polymer Science*, Vol. 38, pp. 1442-1486, 2013.
- [4] J. A. González, M. E. Villanueva, L. L. Piehl & G. J. Copello, "Development of a chitin/graphene oxide hybrid composite for the removal of pollutant dyes: adsorption and desorption study", *Chem. Eng. J.*, Vol. 280, pp. 41-48, 2015.

بالا تر بودن ضریب همبستگی شبه مرتبه اول نسبت به مدل شبه مرتبه دوم در جذب کاتیون‌ها توسط جاذب نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت نشان دهنده فیزیکی بودن جذب و عدم فرآیند جذب با انجام فرآیند شیمیایی می‌باشد.



شکل (۸): سینتیک شبه مرتبه اول در جذب کاتیون‌های سرب و کادمیم توسط جاذب نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت



شکل (۹): سینتیک شبه مرتبه دوم در جذب کاتیون‌های سرب و کادمیم توسط جاذب نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از جذب کاتیون‌ها بر روی جاذب‌های (نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید-پلی استایرن/بنتونیت)، (پلیمر پلی آکریل آمید) و (بنتونیت) در شرایط بهینه بدست آمد و با یکدیگر مقایسه شد. بررسی نتایج، افزایش قابل ملاحظه جذب

- acid removal”, *Applied Clay Science*, Vol. 105-106, pp. 178-185, 2015.
- [14] G. Xue-jun, W. Zhi-jun & H. Meng-chang, “Removal of antimony (V) and antimony (III) from drinking water by coagulation-flocculation-sedimentation”, (CFS) [J], *Water Research*, Vol. 43, pp. 4327-4335, 2009.
- [15] B. Hayati, A. Maleki, F. Najafi, F. Gharibi, G. McKay, V. Kumar Gupta, S. Harikaranahall Puttaiah & N. Marzban, “Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 346, pp. 258-270, 2018.
- [16] Y. Ma, L. Lv, Y. Guo, Y. Fu & Z. Guo, “Porous lignin based poly (acrylic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Swelling behaviors and rapid removal of Pb (II) ions”, *Polymer*, Vol. 128, pp. 12-23, 2017.
- [17] B. Anna, M. Kleopas, S. Constantine, F. Anestis & B. Maria, “Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto Natural Bentonite: Study in Mono-and Multi-Metal Systems”, *Environ. Earth Sci*, Vol. 73, pp. 5435-5444, 2015.
- [18] M. Ebitasem, A. Saad, A. El-Khatib, M. Soliman & E. Allam, “Layer-by-layer assembly and functionalization of nanobentonite with nanopolyaniline and oleic acid to remove divalent Zn, Co, ⁶⁵Zn, and ⁶⁰Co from water and radioactive wastewater”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 145, pp. 665-673, 2017.
- [19] F. Gode & E. Pehlivan, “Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature”, *J. Hazard. Mater*, Vol. 136, pp. 330-337, 2006.
- [20] A. Shyaa, O. Hasan & A. Abbas, “Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution”, *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 19, pp. 101-107, 2015.
- [21] A. Babarinde & G. O. Onyiaocha, “Equilibrium Sorption of Divalent Metal Ions onto Groundnut (Arachishypogaea) Shell: Kinetics, Isotherm and Thermodynamics”, *Chem. Int.*, Vol. 2, pp. 37-46, 2016.
- [5] R. J. Kalbasi, A. A. Nourbaksh, M. Zia, “Aerobic oxidation of alcohols catalyzed by copper nanoparticle-polyacrylamide/SBA-15 as novel polymer-inorganic hybrid”, *J. Inorg. Organomet. Polym*, Vol. 22, pp. 536-542, 2012.
- [6] P. C. Nagajyoit, D. K. Lee & T. V. M. Sreekanth, “Heavy metals Occurrence and toxicity for plants”, *Environ. Chem. Lett*, Vol. 8, pp. 199-216, 2010.
- [7] C. M. Futralan, W. C. Tsai, S. S. Lin, K. J. Hsien, M. L. Dalida & M. L. Wan, “Copper, nickel and lead adsorption from aqueous solution using chitosan-immobilized on bentonite in a ternary system”, *Sustain. Environ. Res*, Vol. 22, No. 6, pp. 345-355, 2012.
- [8] A. Rais & M. Anam, “Heavy metal remediation by Dextrin-oxalic acid/Cetyl. trimethyl. ammonium. bromide(CTAB). Montmorillonite(MMT). nanocomposite”, *Groundwater for Sustainable Development*, No. 4, pp. 57-65, 2017.
- [9] E. NazarzadehZare, A. Motahari & M. Sillanpaa, “Nano adsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes”, *Environmental Research*, Vol. 162, pp. 173-195, 2018.
- [10] A. Afzali & M. Fayazi, “Deposition of MnO₂ nanoparticles on the magnetic halloysite nanotubes by hydrothermal method for lead(II) removal from aqueous solutions”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 63, pp. 421-429, 2016.
- [11] A. Khan, A. M. Asiri, M. A. Rub, N. Azum, A. A. P. Khan, S. B. Khan, M. M. Rahman & I. Khan, “Synthesis, characterization of silver nanoparticle embedded polyaniline tungstophosphate-nanocomposite cation exchanger and its application for heavy metal selective membrane”, *Composites, Part B*. Vol. 45, pp. 1486-1492, 2013.
- [12] M. Lium, Z. Chen, S. Yu, D. Wu & C. Gao, “Thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes with improved acid stability and chlorine resistance by coating N-Isopropylamide - Co - acrylamid copolymers”, *Desalination*, Vol. 270, pp. 248-257, 2011.
- [13] F. Sabeti Dehkordi, M. Pakizeh & M. Namvar-Mahboub, “Properties and ultrafiltration efficiency of cellulose acetate/organically modified Mt (CA/OMMt) nanocomposite membrane for humic

- [31] A. Shyaa, O. Hasan & A. Abbas, "Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution", *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 19, pp. 101-107, 2015.
- [32] R. Rostamina, M. Najafi & A. A. Rafati, "Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions water: Kinetics, isotherms and error analysis", *Chem. Eng. J.*, Vol. 171, pp. 1004-1011, 2011.
- [33] C. Shu, C. Chiew, H. K. Yeoh, P. Pasbakhsh, K. Krishnaiah, P. E. Poh, B. T. Tey & S. E. Chan, "Halloysite/alginate nanocomposite beads: Kinetics, equilibrium and mechanism for lead adsorption", *Applied Clay Science*, Vol. 119, pp. 301-310, 2016.
- [34] B. M. Nagabhushana & H. Nagabhushana, "Adsorption of Hazardous Cationic Dye onto the Combustion Derived SrTiO₃ Nanoparticles: Kinetic and Isotherm Studies", *J. Asian Ceramic Soc.*, Vol. 4, pp. 68-74, 2016.
- [22] Buhani, Suharso & Sumadi, "Adsorption kinetics and isotherm of Cd(II) ion on Nannochloropsis biomass imprinted ionic polymer", *Desalination*, Vol. 259, pp. 140-146, 2010.
- [23] L. Zhironga, A. Uddinb & S. Zhanxuea, "FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 79, pp. 1013-1016, 2011.
- [24] V. Kumar Gupta, D. Gupta, S. Agarwal, N. C. Kothiyal & D. Pathania, "Fabrication of chitosan-g-poly(acrylamide)/Cu nanocomposite for the removal of Pb(II) from aqueous solutions", *Journal of Molecular Liquids, part B*, Vol. 224, pp. 1319-1325, 2016.
- [25] G. Wang, Y. Hua, X. Su, S. Komarneni & Y. Wang, "Cr(VI) adsorption by montmorillonite nanocomposites", *Applied Clay Science*, Vol. 124, pp. 111-118, 2016.
- [26] K. Foo & B. Hameed, "Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems", *Chem. Eng., J.*, Vol. 156, pp. 2-10, 2010.
- [27] R. Bushra, M. Naushad, R. Adnan, Z. A. Alotman & M. Rafatullah "Polyaniline supported nanocomposite cation exchanger: Synthesis, characterization and applications for the efficient removal of Pb²⁺ ion from aqueous medium", Vol. 21, pp. 1112-1118, 2015.
- [28] H. Bai, Q. Zhang, T. He, G. Zheng, G. Zhang, L. Zheng & S. Ma, "Adsorption dynamics, diffusion and isotherm models of poly(NIPAm/LMSH) nanocomposite hydrogels for the removal of anionic dye Amaranth from an aqueous", *Applied Clay Science*, No. 124-125, pp. 157-166, 2016.
- [29] M. Ebitasem, A. Saad, A. El-Khatib, M. Soliman & E. Allam, "Layer-by-layer assembly and functionalization of nan bentonite with nan polyaniline and oleic acid to remove divalent Zn, Co, ⁶⁵Zn, and ⁶⁰Co from water and radioactive wastewater", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 145, pp. 665-673, 2017.
- [30] F. Gode & E. Pehlivan, "Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 136, pp. 330-337, 2006.

۶- پی نوشت

- [1] Flame Atomic Absorption Spectroscopy

Synthesis, identification and application of polyacrylamide polystyrene/bentonite nanocomposite for adsorbing of lead and cadmium from contaminated water

Amir Ebrahim Baradaran Mahdavi¹, Ebrahim Panahpour^{2, *}, Roozbeh Javad Kalbasi³, Ali Gholami⁴

1- Ph.D. Student, Department of Soil Science, Khozestan Science and Research Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

2- Associate Professor, Department of Soil Science, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

3- Assistant Professor, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran

4- Associate Professor, Department of Soil Science, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

*Corresponding Author: e.panahpour@gmail.com

Abstract

During last decade, the construction and application of various adsorbents of heavy metals have been interested by many researchers. Nanocomposites with high surface area and porosity can remove large amount of these contaminants from aqueous media. In this research, nanocomposites of polyacrylamide-polystyrene/bentonite synthesized, and identified. The effective parameters effective on adsorption Cd^{+2} , Pb^{+2} cations including pH, Bentonite / Polyacrylamide ratio, adsorption rate, time contact, cationic and anionic activity of adsorption activity were illustrated. The structure of nanocomposites was carried out by TEM, BET, FT-IR and XRD methods. The rates of lead and cadmium adsorption were measured by atomic absorption. The results of microstructural investigations showed that in polyacrylamide-polystyrene/bentonite nanocomposite the interlayer distance in crystal structure and specific surface increased significantly in comparison with the modified bentonite. Also, the results approved that the highest adsorption at pH = 6, the best ratio of bentonite to polyacrylamide 2.5:5, the optimum adsorbance was 5 g/l, the duration of the call was 12 hours, and the highest metal adsorption at 150 mg/l concentration.

Key Words: Aqueous Media, Lead, Cadmium, Bentonite, Polyacrylamide.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Amir Ebrahim Baradaran Mahdavi, Ebrahim Panahpour, Roozbeh Javad Kalbasi, Ali Gholami, Synthesis, identification and application of polyacrylamide polystyrene/bentonite nanocomposite for adsorbing of lead and cadmium from contaminated water, in Persian, *New Process in Material Engineering*, 2019, 13(4), 71-82.