

# مطالعه جذب سطحی یون مس(II) بر روی هیدروژل زیست نانوکامپوزیت برپایه نشاسته پلی (کوپلیمر آکریل آمید و آکریلیک اسید)/گرافن اکساید

بهاالدین ر شید ز اده<sup>1</sup>\*، ابر اهیم شکری<sup>2</sup> و ز هر ا صالحی<sup>1</sup> <sup>ا</sup>دانشکده شیمی دانشگاه پیام نور صندوق پستی 3697-19355 تهران - ایران <sup>2</sup>باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد سقز، دانشگاه آزاد اسلامی، سقز، ایران <sup>3</sup>آزمایشگاه تحقیقات نانوتکنولوژی/نانو پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران (تاریخ دریافت: 1397/9/20 تاریخ پذیرش: 1399/7/3)

این پژوهش به بررسی جذب و حذف کاتیونهای مس از محلولهای آبی با استفاده از هیدروژل زیست نانوکامپوزیت نشاسته-پلی(کوپلیمر آکریل آمید و آکریلیک اسید) گرافن اکساید میپردازد. این هیدروژل از پلیمرمشدن رادیکالی زیست پلیمر نشاسته با مونومر های وینیلی آکریل آمید (AM) و آکریلیک اسید (AA) با اتصل دهنده عرضی N,N متیلن بیس آکریل آمید (MBA) در حضور نانو لایه های گرافن اکساید بدست آمد. نانوزیست کامپوزیت به دست آمده با روش های وینیلی آکریل آمید (AT) و آکریلیک اسید (AA) با اتصل دهنده عرضی N,N متیلن بیس آکریل آمید (MBA) در حضور نانو لایه های گرافن اکساید بدست آمد. نانوزیست کامپوزیت به دست آمده با روش های (MBA) با تصل دهنده TEM و TGA مورد بررسی قرار گرفت. اثر pH، زمان، غلظت اولیه مس و دما بر فر آیند جذب کاتیون های مس مورد بررسی قرار گرفت. یافته های آزمایش های انجام شده بر حذف و جذب کاتیون های مس، نشان داد که بیشترین حذف در 5/5 = pH، صورت گرفت و با گذشت زمان، مقدار جذب افزایش یافت، همدمای جذب از الگوی لانگمویر پیروی میکند و سنجه های ترمودینامیکی یک فر آیند جذب گرماگیر و خودبه خودی را نشان می معدار جذب مندار هر این بیس ای این ایساید، از الگوی ای اکساید، افزایش ای مورد بررسی قرار گرفت. باقت اولیه ما و حدب از الگوی بر حدف و با گذشت زمان، مقدار جذب از الگوی بر حدف در ترک می بردی می می در می تراد گرفت. از ال گوی بر حدب از الگوی بی حدب از الگوی بر حدف و جذب کاتیون های می مورد بردس می قرار و می در می می در این عافی می نشان داد که بیشترین حذف در 5/5 = ph، صورت گرفت و با گذشت زمان، مقدار جذب افزایش یافت، همدمای جذب از الگوی لانگوی را می می در این جذب گرماگیر و خودبه خودی را نشان می ده مونین مقدار جذب می می در این ای ای ای ای ای ای می در این می می می در این این و این ایست با مدار گرافن اکساید، افزایش یافت. به علاوه، چون آنتالهی جذب بین 20-20 یل مر مان می در نتیجه فر ایند حذف و جذب، یک فر ایند الکتر و استاتیکی است.

كليد واژه: هيدروژل، زيست-نانوكامپوزيت، نانو لايه گرافن اكسايد، حذف كاتيون هاى مس، نشاسته

#### مقدمه

امروزه با صنعتیشدن جهان، ألودگی أبها با مواد شیمیایی به ویژه يون های فلز های سنگين و سمی، تبديل به موضوعی عمومی و قابل توجه شدهاست. زیر این یون های فلزی میتوانند زیست کمپلکس های پایداری با موجودهای زنده تشکیل دهند که اگر این یونهای فلزی وارد محیطزیست و بدن موجودهای زنده شوند، فعالیتهای زیستشیمیایی موجودهای زنده و زیست بومها را مختل و به خطر میاندازند. پس، این یون های فلزی باید قبل از ورود به محیطزیست، حذف شوند [1]. در این زمینه، روشهای و Ni<sup>2+</sup>) از محیطهای آبی و فاضلابهای صنعتی وجود دارد که از جمله آن ها ميتوان به روش هاي جذب سطي، صافكردن، مبادله يون، لختهسازي و رسوبدهي شيميايي اشاره كرد [2-4]. در اين ميان، روش جذب سطحی روش مناسبی برای حذف یون های فلزی از محیطهای آبی و فاضلاب های صنعتی است، زیرا این روش یک روش آسان، ارزان و کار آمد است [4]. در این زمینه، تعداد قابل توجهی جاذب برپایه پلیساکاریدها به دلیل غیرسمی بودن، زیستسازگاری و زیست تخريب پذيري أنها استفاده شدهاست [3و4]. براي نمونه، نشاسته يكي از پلىساكاريدها است كه به وفور در طبيعت يافت مىشود و مىتوان به عنوان جاذب از أن استفاده نمود [5و6]. همچنین، زیست پلیمر نشاسته برپایه هیدروژل در بسیاری از زمینه مانند حذف رنگها و کاتیون فلزىهاى سنگين از فاضلاب ومحيطهاى آبى و همچنين رهايش كنترل شده داروها مورد استفاده قرار گرفته است [5 و7]. اما زیست-پلیمرها به دلیل قابل انحلال بودن در محیطهای اسیدی و بازی و ویژگیهای مکانیکی ضعیف، در این زمینه دچار مشکل می شوند [8]. برای غلبه بر چنین مشكل هايي، در زيست پليمر نشاسته، بهبود شيميايي همراه با افزايش سطح انجام میشود. یکی از راههای موثر برای این کار، پیوند دادن زیست پلیمر

نشاسته با مونومر های وینیلی مانند آکریلیک اسید، آکریل آمید و غیره است [59] که با تولید یک هیدروژل مشکلهای بالا را حل میکنند.

هیدروژل ها پلیمر هایی با شبکههای سهبعدی آبدوست، خطی یا شاخهای هستند که مقدار قابل توجهی آب را جذب مینمایند ولی خود در آب حل نمی شوند [5]. از سوی دیگر، با قرار گیری انواع نانوذر مها مانند نانوذر دهای مغناطیسی، نانوذر دهای کربنی (گرافن اکساید، نانولولههای كربني و ...) و نانورسها (لاپونيت، مونت موريلونيت و...) در ساختار زیست پلیمر ها و هیدروژل ها، میزان جذب و ویژگی های مکانیکی آن ها افزايش يافته است [3-5و10]. ابرجاذب هايي مانند نشاسته-اكريل آميد-كو-زانتات [11]، نشاسته-اكريليك اسيد [12] و هيدروژل نانوكامپوزيت نشاسته-آكريليك اسيد/مونت موريلونيت [13] براي حذف كاتيون هاي مس از محیطهای آبی و فاضلابها مورد استفاده قرار گرفتهاند. هدف از این پژوهش، بررسی حذف یون های مس از محیطهای آبی با استفاده از هیدروژل زیست-نانوکامپوزیت نشاسته-پلی(کوپلیمر آکریل آمید و آکریلیک اسید)/گرافن اکساید است. زیست خانو کامیوزیت بدست آمده با روش های TEM ،FE-SEM ،FT-IR ،XRD و TGA مشخصه ابی شد. اثر pH ، زمان، غلظت اولیه مس و دما بر فر آیند جذب یون های مس مورد بررسی قرارگرفت.

## موادو روشها

#### مواد

زیستپلیمر نشاسته از شرکت گلوکوزان (قزوین-ایران)، اکریل آمید، اکریلیک اسید، مس سولفات (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)، سود، N,N-متیلنبیس-آکریل آمید، سدیم کلرید، هیدروکلریک اسید، آمونیوم پرسولفات و آب اکسیژنه 30 درصد (شرکت مرک آلمان)، گرافیت طبیعی، اتیل الکل (شرکت کیمیا الکل زنجان)، آمونیاک 25 درصد و دیگرمواد تهیه و خریداری شدند.

ايميل نويسنده مسئوول: baharashidzadeh56@gmail.com

مطالعه جذب سطحي يون مس(II) بر .../جلد سوم، شماره اول، سال 1399



# سنتز گرافن اکساید

پژوهش C های شیمی R

گرافن اکساید (GO)از روش شیمیایی هامر، که اکسایش گرافیت طبیعی است، تهیه شد [14]. بطور خلاصه در این روش، مقدار 5 گرم گرافیت و 5 گرم سدیم نیترات به 115 میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ افزوده و در حمام یخ در دما زیر 10 درجه سانتی گراد به مدت 0/5 ساعت به هم زدمشد. سپس به آر امی، 17/5 گرم پتاسیم پرمنگنات به محلول افزوده و به مدت 1/40 ساعت در همان دما به هم زدمشد. پس از آن، دمای محلول به 35 درجه سانتی گراد رساندمشد و 2 ساعت در این دما به همزده شد. سپس، دما تا 80 درجه سانتی گراد بالا برده شد تا محلول تغییر رنگ دهد و غلیظ شود. آنگاه، 250 میلی لیتر آب و 12 میلی لیتر آب اکسترنه 30 درصد به محلول افزوده شد. بعد از چند لحظه تا مشاهده خارج شدن حباب های گاز از محلول، محلول با آب شستشو و با سانتریغیوژ جدا سازی شد و جامد به سات آمده در آون خشک گردید.

## سنتز هیدروژل زیست نانوکامپوزیت نشاسته پلی(کوپلیمر آکریل آمید و آکریل اسید)/گرافن اکساید

بسرای تهیسه زیسستنانوکامپوزیست نسشاسته بلسی (کسوپلیمر آکریسل آمیسد و آکریلیسک اسسید)/گسرافن اکساید (کموپلیمر آکریسل آمیسد و آکریلیسک اسسید)/گسرافن اکساید گرافن اکساید (0، 20/0 و 5/0 گرم) سنتزشده به روش هامر در 35 میلیلیتر آب مقطر پراکنده شد. سپس، 1 گرم نشاسته در دمای 80 درجه سانتیگراد در محلول گرافن اکساید حل گردید. بعد 75 درجه سانتیگراد)، آکریلیک اسید خنتیشده (2/2 گرم در 40% وزنی سرد کردن محلول، 5/2 گرم آکریل آمید (حلشده در دمای 70 تا 75 درجه سانتیگراد)، آکریلیک اسید خنتیشده (2/2 گرم در 40% وزنی سود به میزان 70% خنتی میشود) و 03/0 گرم 8/0/ متیل بیس آکریل آمید به محلول بالا افزوده شد. سر انجام در حضور 80/0 گرم آغاز گر نشاسته و کوپلیمر (آکریل آمید-آکریلیک آسید) در حضور گرافن اکساید انجام شد. هیدروژل نانوکامپوزیت های به ست آمده بهتر تیب بسته به مقدار گرافن اکسید (0، 25/0 و 5/0 گرم) موجود در ساختار آنها، با نامهای گرافن اکسید (0، 25/0 و 5/0 گرم) موجود در ساختار آنها، با نامهای

### مطالعه تورم هيدروژلها

برای بررسی میزان تورم هیدروژلها، مقدار 0/3 گرم از هرکدام از هیدروژلها در 50 میلیلیتر آب مقطر غوطهور شدند سپس بعد از زمان۔ های مشخصی (0، 4، 8 و 24 ساعت) مقدار تورم هیدروژلها محاسبه گردید. برای محاسبه مقدار توانایی جذب آب هیدروژلها از فرمول زیر استفاده میشود:

Swelling Capacity% = 
$$\frac{M_r - M_0}{M_0} \times 100$$
 (1)

و  $M_{0}$  بترتیب وزن هیدروژل<br/>ها در زمان t و قبل از تورم (g) است.  $M_{t}$ 

### آزمایش های جذب

برای بررسی اثر زمان بر قدرت و میزان جذب یون های مس توسط هیدروژل ها این چنین عمل شد: 0/05 گرم از هیدروژل ها در 50 میل لیتر

از محلول ppm 200 یونهای مس (5/5 = pH = 5 و دما محیط) غوطهور و با سرعت 120 دوربردقیقه روی شیکر به هم زد شد. سپس در زمانه ای خاصی، 1 میلی ایتر از محلول بالایی جذب شونده برداشته شد و با 3 میلی ایتر آمونیاک مخلوط شد. آنگاه، غلظت یونهای مس باقی مانده در محلول با دستگاه طیف سنج فر ابنفش مریی در طول موج بیشینه 600 نانومتر انداز مگیری شد. مقدار  $Cu^{+2}$  جذب شده بر روی هیدروژل ها در لحظه (دقیقه) t از معادله زیر پیروی میکند:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{2}$$

به طوریکه C<sub>0</sub> و C<sub>1</sub> بهترتیب غلظت اولیه یونهای مس و غلظت یونهای مس در زمان t (min)، m (g) مقدار جاذب و V بر حسب لیتر، حجم محلول دارای یونهای مس است.

در بررسی همدماهای جذب هیدروژلها، مقدار 0/05 گرم از هیدروژلها در غلطتهای مشخصی از یونهای مس (50، 100، 200، و 200 ppm (20) در 5/5 pH = 6 و دمای محیط غوط مور شد. پس از 24 ساعت، با استفاده از معادله 2، میزان جذب هیدروژلها محاسبه می شود، با این تفاوت که  $q_t$  و  $_T$  بهترتیب جای خود را با  $q_e$  و  $_2$  (بهترتیب مقدار جذب و غلظت تعادلی) عوض میکنند.

در بررسی اثر pH بر جذب هیدروژلها، مقدار 0/05 گرم از هیدروژلها در در pHهای 6-2 با غلظت 200 ppm از یونهای مس به مدت 24 ساعت در دمای محیط غوطهور شد. سپس مقدار جذب یونهای مس با استفاده از معادله بهدستآمده از همدماهای جذب محاسبه گردید.

در بررسی اثر دما بر جذب، هیدروژل زیست نانوکامپوزیت بهینه (ماهای 299، 313 و 323 (starch-poly(Am-co-AA)/0.5GO) در دماهای 209 و 323 و کلوین در محلول 200 ppm یونهای مس و در 5/5 pH عوطهر شد. در پایان، مقدار آنتالپی جذب، انرژی آزاد گیبس و آنتروپی، با رسم نمودار InK بر حسب 1/T بهدست آمد.

#### تعيين بار سطحي

برای بررسی تاثیر pH ماده جذب شونده موجود در الکترولیت، تعیین بار سطحی جاذب در pHهای مختلف صورت می گیرد. برای تعیین بار سطحی، ابتدا محلول 0/1 مولار سدیم کلرید تهیه و سپس مقدار 0/05 گرم از هیدروژل ها در 50 میلی لیتر از محلول هایی با pHهای 11-2 ریخته و بهمدت 24 ساعت روی شیکر به همزده شدند. بعد از 24 ساعت، pHهای ثانویه انداز مگیری شدند. از رسم اختلاف pHهای اولیه و ثانویه روhf - pH<sub>i</sub>) بر حسب pH اولیه (pH<sub>i</sub>) نمودار بار سطحی به دست می آید. نقطه ای که pH<sub>i</sub> = pH<sub>i</sub> معروف است.

### دستگاهوری

برای تصویربرداری از ساختار داخلی هیدروژل ها از روش تصویر برداری الکترونی عبوری (TEM) از شرکت فیلیپس با KV 80، برای بررسی و شناسایی نانوذره های موجود در هیدروژل ها از پراش پرتو ایکس (XRD)، دستگاه فیلیپس مدل PW1730، از کشور هلند، برای بررسی سطح هیدروژل ها از روش تصویر برداری الکترون روبشی میدانی (FE-SEM) با دستگاه وگا تسکن ساخت جمهوری چک از شرکت میرا 3، برای بررسی گروهای عاملی در ساختار هیدروژل ها، از روش



طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) شرکت ترمو، ساخت کشور آمریکا و برای بررسی ویژگیهای مکانیکی هیدروژلها از روش آنالیز حرارتی (TGA) مدل Q600 ساخت آمریکا استفاده شد.

# نتايج و بحث

پژوهش C های شیمی R

# سنتز و مشخصهیابی هیدروژل زیسست نانوکامپوریت starch-poly(Am-co-AA)/GO

هیدروژل زیستخانوکامپوزیتها از پلیمر مشدن رادیکالی زیستخلیمر نشاسته با مونومر های وینیلی آکریل آمید و آکریلیک اسید با عامل اتصال عرضی *N*,*N*-متیلزییس آکریل آمید در حضور نانو لایههای گرافن اکسید بهدست آمد. نانو لایه های گرافن اکسید از اکسایش شیمیایی گرافیت طبیعی و به روش هامر سنتز شد. هیدروژل زیستخانوکامپوزیت ها با افزایش گرافن اکساید به مخلوط و اکنش پلیمر مشدن رادیکالی زیستخلیمر نشاسته، آکریل آمید و آکریلیک اسید با عامل اتصال عرضی *N*,*N*-متیلزییس آکریل آمید بهدست آمدند. سپس بر ای بررسی اطلاعات ساختاری هیدروژل، تانوزیستکامپوزیت ها با روشهای TEM ،FT-IR ،XRD مشخص یودروژل زیست-نانوزیستکامپوزیت ها با روشهای starch-poly(Am-co-AA)/GO

شکل 2 الگوی پراش پرتو ایکس گرافن اکسید، گرافیت طبیعی و شکل 2 الگوی پراش پرتو ایکس گرافن اکسید، گرافیت طبیعی و StPAA0.5G) starch-poly(Am-co-AA)/0.5GO) در محدود 20 - 20 - 20 را نشان مدهد. پیک مشخصهای که در 20 بین 10 - 5 درجه پدیدار شده، مربوط به گرافن اکسید است که از اکسایش در 20 بین 30 - 25 درجه پدیدار شده مربوط به گرافیت است [15]. اما برای هیدروژل زیستنانوکامپوزیت StPAA0.5G، هیچ پیک مشخصهای در این بازها نمایان نیست زیرا نانولایهای گرافن اکسید به صورت ورقهای در ساختار هیدروژل پراکنده شدهاند.

شـــكل 3، طيـف زيرقرمــز هيـدروژلهـاى StPAA0.5G و StPAA0G را نـــشان مـــىدهــد. نوار هــاى موجــود در بــازه <sup>1-</sup> StPAA0G، مربـوط بـه ارتعـاشهـاى كشـشى گـروههـاى OH- متصل به زيستپليمر نشاسته و اكريليک اسيد است. نوار موجود در <sup>1-</sup> 2000 مربوط به ارتعاش كششى H-C زيستپليمر نشاسته است. نوار جذبى كه در ناحيه <sup>1-</sup> 2000 پديدار گشته، مربوط به پيوند N-C اكريل آميد و نوار هايى كه در اطراف 1450 و <sup>1-</sup> 2000 اپديدار شده، مربوط به گروه <sup>-</sup> COO- است [61و71]. نوارى كه در <sup>1-</sup> 1022 cm پديدار شده، مربوط به پيوند C-O زيستپليمر نشاسته مىياشد [18]. بنابر اين يافتهها، زيستپليمر نشاسته با دو مونومر آكريل آميد و آكريليک اسيد پيوند يافته است.

شكل 4، ریخت سطح هیدروژلهای StPAA0.5G و StPAA0.5 را نشان میدهد که با دستگاه FE-SEM گرفته شده است. هیدروژل StPAA0G دارای سطحی صاف و منظم است ولی StPAA0.5G سطح جدا از ناهمواری هایی که دارد، دارای سطحی لایه لایهای و چروکیده است که نشان از وجود نانو لایه های گرافن در ساختار هیدروژل زیستنانوکامپوزیت StPAA0.5G است. یافته ها از روش های XRD FT-IR و FE-SEM به خوبی نشان میدهند که گرافن اکسید به خوبی سنتز و در ساختار هیدروژل زیست نانوکامپوزیت StPAA0.5G پایدار

گشته است همچنین، روش طیف زیرقرمز به خوبی نشان میدهد که زیستپلیمر نشاسته با مونومر های وینیلی آکریل آمید و آکریلیک اسید پیوند خورده و اصلاح شیمیایی در ساختار آن به جود آمده است.

شكل 5، تصوير ميكروسكوپ عبوري روبشي مربوط به نانو لايه هاي گرافن اکسید در ساختار داخلی هیدروژل زیستخانوکامپوزیت StPAA0.5G را نشان میدهدو بر اساس این تصویر، نانوذر مهای گر افن اکسید به صورت کاغذ تا شده و بدون تجمع در ساختار StPAA0.5G قرار گرفتهاند. همچنین، نصویر ها ساختار لایهای و ورقهای گرافن اکسید را نیز نشان میدهند. شکل 6 نمودار وزنسنجی حرارتی مربوط به دو هیدروژل StPAA0.5G و StPAA0G را نشان میدهد. با توجه به نمودار استنباط میشود که ویژگیهای حرارتی مکانیکی هیدروژل StPAA0.5G متناسب با وجود نانو لایه های گرافن اکسید در ساختار آن، بهبود بیدا کردهاست. زیر ادر تخریب حر ارتی StPAA0.5G نسبت به StPAA0G، هنوز در حدود 20 درصد از StPAA0.5G باقی مانده-است. براساس یافته ها از روش های TEM و TGA، گرافن اکسید به خوبی و بدون تجمع در ساختار هیدروژن ها پایدار گشتهاند. همچنین، تصویر روشن از صفحه های گرافن اکسید بیانگر این است که این صفحه ها به صورت ورقهای در ساختار هیدروژل پراکنده شدهاند و همین امر باعث ديدهنشدن بيک مشخصه گرافن اکسيد در الگوي يراش يرتو ايکس مي شود. نمودار وزنسنجي حرارتي هيدروژلها نشان ميدهد كه حضور نانولايه-های گرافن اکسید در ساختار هیدروژل StPAA0.5G نسبت به هیدروژل بدون نانوذر دها، باعث بهبود ويژگيهاي مكانيكي-حر ارتي شدهاست.

# بررسى هاى جذب سطحى يون هاى مس

شکل 7 نمودار میلهای جذب آب (تورم) توسط هیدروژل ها را نشان مىدهد. از نمودار نمايان است كه مقدار جذب هيدروژل StPAAOG نسبت به دو هيدروژل ديگر يعنى StPAA0.25G و StPAA0.5G بيــشتر اسـت و همچنــين مقـدار جــذب StPAA0.25G بيــشتر از StPAA0.5G است. كاهش قابل چشم گير تورم StPAA0.5G نسبت به دیگر هیدروژلها ناشی از وحود نانوذر مهای گرافن اکسید است زیرا با اندر کنش و تعامل این نانو ذر هما با زنجیر ه پلیمری در ساختار هیدروژل باعث افزایش پیوندهای عرضی شده که این امر باعث کاهش تورم هیدروژل ها میگردد [19]. این کاهش تورم یک ویژگی عالی برای هیدروژل نانوکامپوزیتها بهشمار میآید، زیرا باعث میشود در محیط-هاي أبي تورم كمترى داشته باشند و قدرت حذف ألاينده أن ها با توجه به ویژگیهای نانویی آنها بیشتر شود، زیرا اگر هیدروژل زیاد متورم شود نانوذر ههای موجود در ساختار هیدروژل دچار تورم شده و خاصیت افزایش سطح کاهش میابد. در نتیجه این عمل، جذب کاهش پیدا میکند. همچنین کاهش تورم باعث میشود که هیدروژل راحت تر از محیط آبی خارج شود.

شکل 8 نمودار اثر زمان بر جذب یونهای مس با علظت 200ppm شکل 8 نمودار اثر زمان بر جذب یونهای مس با علظت n = 3 (pH = 5/5r = 5/5 = n = 6 و  $h \pm m$ ، از محیط آبی برای هیدروژلهای StPAA0.25G،StPAA0G بیانگر این است که با گذشت زمان، میز ان جذب یونهای مس میدروژلها افزایش یافته است. همچنین، میز ان جذب یونهای مس برای هیدروژلها stPAA0.5G در متناسب با مقدار گرافن اکسید است. به طوری که برای StPAA0.5G در زمان مود بود.







شكل 1. شمايي از سنتز هيدروژل زيستخانوكامپوزيت starch-poly(Am-co-AA)/GO.



**شکل 2.** الگوی XRD نانوذره GO (الف)، گرافیت طبیعی (ب) و هیدروژل زیست خانوکامپوزیت StPAA0.5G (پ).











شكل 4. تصوير FE-SEM مربوط هيدروژل هاى StPAA0G (الف) و StPAA0.5G (ب).







شکل 5. تصویر TEM مربوط به هیدروژل زیستنانوکامپوزیت StPAA0.5G.



شکل 6. نمودار TGA هیدروژل های StPAA0.5G و StPAA0G.







### رشيد زاده و .../جلد سوم، شماره اول، سال 1399







**جدول 1**. سنجه های ثابت جذب یون های مس بر ای دو الگوی فرندلیچ و لانگمویر

q نجربی		الكوى فرندليچ				گموير	الگوي لاذ	هيدروژل
	$R^2$	K <sub>F</sub>	Ν	$R^2$	$q_{max}$	$K_L$	$R_L$	StPAA0.5G
399/9	0/913	128/48	8/25	0/998	413/1	0/023	0/086	

وجود نانولایه های گرافن اکسید باعث افزایش سطح نسبت به حجم گشته و این عامل باعث افزایش جذب سطحی در StPAA0.5G شده است به همین خاطر است که مقدار جذب متناسب با مقدار گرافن اکسید است. مقدار جذب یون های مس بر ای هیدروژل ها بترتیب از این روال پیروی کردند:

. StPAA0.5G > StPAA0.25G > StPAA0G

شکل 9، نمودار همدمای جذب برای هیدروژل زیستخانوکامپوزیت StPAA0.5G در دو الگوی لانگمویر و فرندلیچ را نشان میدهد (به دلیل





جدول 2. مقايسه قدرت جذب انواع جاذب ها نسبت به پژو هش حاضر

کار های انجام گرفته	q <sub>max</sub>	مرجع	
Poly(allylamine)-poly(N,N-	101/4	21	
dicarboxymethylallylamine) films	181/4	21	
Magnetic thiosalicylhydrazide	76/9	22	
Naturalzeolite	18/09	23	
Chitosan beads	238	24	
Porous chitosan-TPP beads	208/3	25	
starch-g-polyamidoxime/	150/7	3	
montmorillonite/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	138/7		
Starch-g-polyamidoxime/chitosan	238	3	
StPAA0.5G	413/1	پژو هش حاضر	



شکل 10. (الف) نمودار pH<sub>ZPC</sub> و (ب) نمودار اثر pH برای هیدروژل زیستنانوکامپوزیت StPAA0.5G (دمای محیط، غلظت یون مس 200 ppm و 4 ± m).



مقدار جذبهای بالای آن در آزمایش قبلی نسبت به دیگر هیدروژلها انتخاب شد). باتوجه به نمودار ها و دادههای به دست آمده در جدول 1 (با توجه به ضریب همبستگی، مقدار جذب تجربی و نظری و همچنین مقدار RJ)، جذب سطحی یون های مس برای هیدروژل زیست-نانو کامپوزیت StPAA0.5G از الگوی لانگمویر پیروی میکند. الگوی لانگمویر سامانه جذب تکلایه را دنبال میکند [3، 4 و 20]. فر مول هایی که هر دو مدل از آن پیروی میکنند در زیر بیان شده است:

پژوهش C های شیمی R

$$q_e = \frac{q_m K_l C_e}{1 + K_l C_e} \tag{3}$$

معادله 3، فر مول غیر خطی الگوی لانگمویر را نشان میدهد که  $C_e$  معادله 3، فر مول غیر خطی الگوی لانگمویر را نشان میدهد که غلظت تعادلی یون های مس (mg I<sup>-1</sup>) در محلول، K ثابت جذب لانگمویر (mg I<sup>-1</sup>) که وابسته به انرژی جذب است و mg ng بیشترین جذب جاذب (mg g<sup>-1</sup>) است. در الگوی لانگمویر، سنجه بدون واحد RL از اهمیت خاصی بر خور دار است، به طوری که اگر I RL باشد، شر ایط جذب نامطلوب، اگر I RL معادله RL در زیر نشان داده شده است: معادلو ایس RL در زیر نشان داده شده است:

$$R_{L} = \frac{1}{1 + K_{I}C_{0}}$$
(4)

در این معادله K<sub>I</sub> ثابتجذب لانگمویر (<sup>-</sup>mg) و C<sub>0</sub> غلظت اولیه یون-های مس در محلول است. برخلاف الگوی لانگمویر، الگوی فرندلیچ، سامانه جذب چندلایه را تشریح میکند [20]. معادله الگوی فرندلیچ در زیر نشان داده شده است:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{5}$$

در این معادله، K<sub>F</sub> ثابت جذب تعادلی فرندلیچ (mg g<sup>-1</sup>) (l mg<sup>-1</sup>)) و ۱/n یک ثابت تجربی است. جدول l مقدار ثابت های جذب یون مس برای دو الگوی لانگمویر و فرندلیچ را نشان می دهد.

جدول 2، تفاوت بین مقدار جذب جاذب ها را نشان میدهد.

شكل 10 نمودار پتانسیل بار سطحی و اثر pH برجذب بونهای مس برای هیدروژل زیستنانوکامپوزیت StPAA0.5G را نشان میدهد. تعیین بارسطحی، یکی از مهمترین سنجههایی است که بار سطحی جاذبها را با آن تعیین میکنند. زیرا بار بارسطحی که جاذب به هنگام جذب به خود میگیرد، بر مقدار جذب آنها اثر میگذارد. نقطهای که بارهای سطحی در آن برابر باشند به ZPC معروف است. با توجه به بررسیهای انجام گرفته در این زمینه، جایی که pH<sub>i</sub> = pH<sub>i</sub> است به نقطه ZPC معروف است و Hq را pH<sub>z</sub> میامند [20].

در pHهای بالاتر از pH<sub>ZPC</sub> جاذب دارای بار سطحی منفی و در های پایینتر از pH<sub>ZPC</sub> جاذب دارای بار سطحی مثبت است. در این پژوهش، pH<sub>ZPC</sub> برابر 4/1 بهدست آمد شکل 10 (الف) این مطالب را نشان میدهد.

شکل 10 (ب) اثر pH برجذب یونهای مس برای هیدروژل زیست۔ دانوکامپوزیت StPAA0.5G را نشان میدهد. چون سطح جاذب در

پایین تر از pH<sub>ZPC</sub>، دارای بار مثبت است، در نتیجه در تقابل با یون های مثبت، دافعه ایجاد می شود و مقدار جذب کاهش می یابد ولی بر عکس در بالاتر از نقطه pH<sub>ZPC</sub>، چون سطح جاذب دارای بار منفی است، درنتیجه جاذبه بین سطح منفی و جذب شونده مثبت، ایجاد می شود و مقدار جذب افزایش می یابد.

جدول3 سنجههای ترمودینامیکی حدف یونهای مس با استفاده از هیدروژل زیستنانوکامپوزیت StPAA0.5G را نشان میدهد. چون اثر دما بر فرآیند جذب مورد نظر است، در نتیجه کمیتهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیپس (ΔG، <sup>-1</sup>mol)، تغییرات آنتالپی (ΔH) <sup>1-</sup> (J Kmol) و تغییرهای آنتروپی (ΔS، <sup>1-1</sup>J Kmol) از جمله سنجههای مهمی هستند که میتوان برای سازوکار فرآیند جذب استفاده نمود [26 و27]. سنجههای ترمودینامیکی از فرمولهای زیر تبعیت می-کنند:

$$LnK_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{6}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{7}$$

کا ثابت تعادل ( $[g^{-1}]$  1) است که حاصیل ضرب  $q_{max} \ e_{max} \ r_{c}$  مدل  $K_{C}$  T است [27]. R ثابت گاز ها بر ابر K mol<sup>-1</sup> K بر حسب 8/314 J mol<sup>-1</sup> K بر حسب دمای کلوین است. با رسم نمودار InK<sub>C</sub> ابر حسب 1/T، میتوان ΔH و ΔS را تعیین کرد. جدول 3 مقدار متغیر های ترمودینامیکی حذف یون های مس بر ای هیدروژل زیستخانوکامپوزیت StPAA0.5G را نشان مید.

با توجه به سنجههای به دست آمده، فر آیند جذب، یک فر آیند خودبه-خودی است، زیرا  $0 > \Delta G$  و همچنین چون مقدار  $\Delta H$  مثبت است، درنتیجه فر آیند جذب، یک فر آیند گرماگیر است. همچنین، چون آنتالپی در بازه 20-80 قرار دارد، درنتیجه فر آیند جذب، فر آیند الکتر واستایکی است [27].

شکل 11 نمودار جذب و واجذب یونهای مس برای هیدروژل زیست-نانوکامپوزیت StPAA0.5G را نشان میدهد. در فر آیند واجذب، هیدروژل همراه مقدار یونی که جذب کرده، در محلول 0/1 مولار هیدروکلریک اسید غوطه ور شد (چون در شرایط اسیدی گروههای آمین و کربوکسیل موجود درساختار هیدروژل، پروتونه میشوند، در نتیجه یون-های مس، ر هایش پیدا میکنند.) درنتیجه غوطه ور شدن، در حدود 99 درصد از یونهای مس در محلول هیدروکلریک اسید، ر هایش پیدا کردند. در طی این فرآیند، هیدروژل زیستخانوکاموپوزیت StPAA0.5G، چهار بار متوالی آزمایش شد که در این چهار چرخه، از توانایی خوبی برای حذف یونهای مس برخوردار بود.

# نتيجەگيري

در پژوهش حاضر، سنتز هیدروژل زیستغانوکامپوزیت جدیدی برپایه زیستپلیمر نشاسته با موفقیت انجام شد. طبق دادههای بعدست آمده از روشها، نانوذرههای گرافن اکسید به خوبی سنتز و در ساختار هیدروژل پایدار گردیدند و زیستپلیمر نشاسته نیز به خوبی با روش شیمیایی اصلاح شد تا در محیط اسیدی دچار مشکل نگردد. همچنین طبق مطالعه جذب سطحي يون مس(II) بر .../جلد سوم، شماره اول، سال 1399





دما	ΔG	ΔH	ΔS	R <sup>2</sup>
(K)	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(J Kmol <sup>-1</sup> )	
299	-7/89			
313	-8/80	46/56	183	0/989
323	-10/76	-		

جدول 3. سنجه های تر مودینامیکی حدف یون های مس با استفاده از هیدر وژل زیستنانوکامپوزیت StPAA0.5G



شکل 11. نمودار جذب و واجنب یون های مس برای هیدروژل زیستنانوکامپوزیت StPAA0.5G.

106 (2018) 101.

- B. Sancey, G. Trunfio, J. Charles, J.-F. Minary, S. Gavoille, P.-M. Badot, G. Crini, J. Environ. Manage. 92 (2011) 765.
- A.V. Reis, M.R. Guilherme, T.A. Moia, L.H. Mattoso, E.C. Muniz, E.B. Tambourgi, J. Polym. Sci. A. 46 (2008) 2567.
- 8) M. Rinaudo, Prog. Poly. Sci. 31 (2006) 603.
- 9) E. Abdel-Halim, S.S. Al-Deyab, React. Funct. Polym. 75 (2014) 1.
- P.R. Chang, P. Zheng, B. Liu, D.P. Anderson, J. Yu, X. Ma, J. Hazard. Mater. 186 (2011) 2144.
- S. Wang, C. Zhang, Q. Chang, J. Exp. Nanosci. 12 (2017) 270.
- G. Güçlü, S. Keleş, K. Güçlü, Polym. Plast. Technol. Eng. 45 (2006) 55.
- G. Güçlü, E. Al, S. Emik, T.B. İyim, S. Özgümüş, M. Özyürek, Polym. Bull. 65 (2010) 333.

دادههای بهدست آمده از آزمایشهای جذب یونهای مس، هیدروژل زیست-نانوکامپوزیت StPAA0.5G توانست مقدرا 96 درصد یونهای مس را در محلولهای آبی حذف کند، بهطوری که جذب به صورت تکلایه انجام گرفتهاست. همچنین هیدروژل زیستنانوکامپوزیت جدید، این خاصیت را دارا است که بتوان دوباره بازیافت و از آن استفاده نمود.

## مراجع

- D.Q. Melo, V.O. Neto, J.T. Oliveira, A.L. Barros, E.C. Gomes, G.S. Raulino, E. Longuinotti, R.F. Nascimento, J.Chem. Eng. Data. 58 (2013) 798.
- F. Fu, Q. Wang, J. Environ. Manage. 92 (2011) 407.
- G.R. Mahdavinia, S. Hasanpour, L. Behrouzi, H. Sheykhloie, Starch/Stärke 68 (2016) 188.
- G.R. Mahdavinia, E. Shokri, Turk. J. Chem. 41 (2017) 135.
- 5) H. Hosseinzadeh, S. Ramin, Int. J. Biol. Macromol.





- H.S.S. Sadat, M. Esmhosseini, S. Khezri, T.F. Ghanbari, A. Khosravi, J. Appl. Chem. 11 (2017) 41.
- 24) E.S. Dragan, D.F. Apopei Loghin, A.I. Cocarta, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 16577
- 25) S.J. Wu, T.H. Liou, C.H. Yeh, F.L. Mi, T.K. Lin, J. Appl. Polym. Sci. 127 (2013) 4573.
- H. Tang, W. Zhou, L. Zhang, J. Hazard. Mater. 209 (2012) 218.
- U. Iriarte-Velasco, N. Chimeno-Alanís, M. Gonzalez-Marcos, J.I. Álvarez-Uriarte, J. Chem. Eng. Data. 56 (2011) 2100.
- 28) K.-T. Chang, C.-I. Weng, J. Appl. Phys. 100 (2006) 043917.
- M. Bakherad, F. Moosavi, R. Doosti, A. Keivanloo, M. Gholizadeh, New J. Chem. 42 (2018) 4559.

- L. Liu, B. Zhang, Y. Zhang, Y. He, L. Huang, S. Tan, X. Cai, J. Chem. Eng. Data. 60 (2015) 1270.
- M. Yadav, S. Ahmad, Int. J. Biol. Macromol. 79 (2015) 923.
- 16) G. He, W. Ke, X. Chen, Y. Kong, H. Zheng, Y. Yin, W. Cai, React. Funct. Polym. 111 (2017) 14.
- C. Nakason, T. Wohmang, A. Kaesaman, S. Kiatkamjornwong, Carb. Polym. 81 (2010) 348.
- H.A. El-Mohdy, E.S.A. Hegazy, H. Abd El-Rehim, J. Macromol. Sci. A. 43 (2006) 1051.
- G.R. Mahdavinia, H. Etemadi, F. Soleymani, Carbohyd. Polym. 128 (2015) 112.
- G.R. Mahdavinia, A. Massoudi, A. Baghban, E. Shokri, J. Environ. Chem. Eng. 21578 (2014).
- 21) S. Wijeratne, M.L. Bruening, G.L. Baker, Langmuir. 29 (2013) 12720.
- K. Zargoosh, H. Abedini, A. Abdolmaleki, M.R. Molavian, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 14944.