

Polymer Hydrogels Based on Acrylic Acid and Acrylamide and Their Applications to Remove Cationic Dye of Basic Red 46 (BR 46) from Aqueous Solutions

Khadijeh Didehban*, Seyyed Hamid Hasani Moghaddam, and Jafar Azimvand

Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran

Received: 16 April 2017, accepted: 5 February 2018

ABSTRACT

Hypothesis: The removal of dyes using polymers with different functional groups is of great concern in environmental applications. Polymeric adsorbents, particularly hydrogels, through formation of polymer complexes by electrostatic attraction and hydrogen bonding have the ability to remove dyes. The hydrogels of polyacrylic acid (PAA), polyacrylamide (PAM) and poly(acrylic acid-co-acrylamide) (poly(AA-co-AM)) were used as adsorbents for basic red 46 (BR 46) dye removal from wastewater.

Methods: All three hydrogels were prepared through radical polymerization mechanism by N'-N-methylene-bis(acrylamide) in water. Hydrogel adsorbents were investigated using SEM, FTIR spectroscopy, and TGA-DTG analysis. In order to study the bleaching characteristics of adsorbent, the factors affecting bleaching process such as pH, adsorbent dosage, dye concentration, and contact time were investigated.

Findings: The results showed that pH increase, adsorbent dosage, and contact time had direct impact on bleaching and the concentration of dye had a reverse relationship with it. In addition, the physical and chemical properties in removal of cationic dye of BR46 conformed well to Langmuir isotherm model and the experimental data followed the pseudo-second-order kinetic model well. In evaluation of the reusability of the adsorbent it was shown that after 5 cycles of the absorption/desorption test, the hydrogel absorption capacity decreased from 94.4% to 63.3%. The swelling test of poly(AA-co-AM) hydrogel and its dependence on pH changes revealed its highest percentage of swelling in alkaline environment at pH value of 8.

Keywords:

polyacrylic acid,
polyacrylamide,
basic red 46,
adsorption isotherm,
adsorption kinetics

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: didehban95@gmail.com

Please cite this article using:

Didehban KH., Hasani Moghaddam S.H., and Azimvand J., Polymer Hydrogels Based on Acrylic Acid and Acrylamide and Their Applications to Remove Cationic Dye of Basic Red 46 (BR46) from Aqueous Solutions, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 27-41, 2018.

حذف رنگینه‌های پلیمری برپایه آکرلیک اسید و آکریل‌آمید برای حذف رنگینه کاتیونی قرمز ۴۶ بازی (BR 46) از محلول‌های آبی

خدیدجه دیده‌بان*، سید حمید حسنی مقدم، جعفر عظیم‌وند

تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، صندوق پستی ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷

دریافت: ۱۳۹۶/۱/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۶

چکیده

حذف رنگینه‌ها با استفاده از پلیمرهای مختلف با گروه‌های عاملی اهمیت زیادی در کاربردهای Poly(AM-co-AA) زیست‌محیطی دارد. جاذب‌های پلیمری به‌ویژه هیدروژل‌ها با ایجاد کمپلکس از راه جاذبه‌های الکتروستاتیک و پیوندهای هیدروژنی قابلیت حذف رنگینه‌ها را دارند. در این مقاله، از هیدروژل‌های پلی‌آکرلیک اسید (PAA)، پلی‌آکریل‌آمید (PAM) و پلی‌آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید، Poly(AA-co-AM)، به‌عنوان جاذب برای رنگ‌بری پساب دارای رنگینه قرمز ۴۶ بازی (BR 46) استفاده شده است. هر سه هیدروژل با استفاده از پلیمرشدن رادیکالی با شبکه‌ساز N',N-متیلن بیس(آکریل‌آمید) در آب تهیه شدند. ساختار و شکل‌شناسی جاذب‌های هیدروژل با روش‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و گرماوزن‌سنجی (DTG و TGA) بررسی شدند. برای مطالعه ویژگی‌های رنگ‌بری جاذب، عوامل مؤثر بر فرایند رنگ‌بری همچون pH، مقدار جاذب، غلظت رنگینه و زمان تماس بررسی شد. نتایج نشان داد، افزایش pH، مقدار جاذب و زمان تماس اثر مستقیم و غلظت محلول رنگینه رابطه معکوس با کاهش مقدار رنگ‌بری دارد. همچنین، بررسی خواص شیمیایی و فیزیکی در حذف رنگینه کاتیونی BR46، با الگوی همدمای Langmuir مطابقت خوبی را نشان داد و داده‌ها نیز به‌خوبی از الگوی سینتیکی شبه‌مرتبه دوم پیروی می‌کند. همچنین، قابلیت استفاده مجدد از جاذب ارزیابی شد. نتایج نشان داد، پس از پنج چرخه جذب-واجذب ظرفیت جذب هیدروژل از ۹۴/۴٪ به ۶۳/۳٪ کاهش می‌یابد. مقدار درصد تورم هیدروژل Poly(AA-co-AM) و رابطه آن با تغییرات pH بررسی شد. بیشترین درصد تورم در محیط قلیایی و در pH برابر با ۸ مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌آکرلیک اسید،
پلی‌آکریل‌آمید،
قرمز ۴۶ بازی،
همدمای جذب،
سینتیک جذب

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

didehban95@gmail.com

مقدمه

حفظ محیط‌زیست از آلودگی‌های ناشی از صنایع و فناوری‌های مدرن ایجاد می‌شود، به دلیل به خطر افتادن سلامت و بهداشت عمومی، از نگرانی‌های امروزی جامعه است [۱،۲]. تخلیه پساب‌های رنگی در صنایع مختلف مانند نساجی [۳]، کاغذ [۴]، آرایشی و بهداشتی [۵]، کشاورزی [۶]، پلاستیک و چرم [۷] معضلات زیست‌محیطی شدیدی را به وجود می‌آورد. مطالعات نشان داده‌اند، سالانه بیش از 7×10^7 تن و حدود 10^5 نوع رنگینه در جهان ساخته می‌شود. از نکات مهم و شایان توجه درباره رنگینه‌ها، جلوگیری از نفوذ نور به درون آب است، به طوری که سبب کاهش فوتوستیز در جلبک‌ها می‌شوند و چرخه غذایی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. باید به این موضوع نیز توجه کرد که رنگینه‌ها در دماهای زیاد و نور، پایدار هستند و می‌توانند مدت زمان زیادی را در محیط باقی بمانند [۸].

نوعی از این رنگینه‌ها، رنگینه بازی قرمز ۴۶ بوده که در آب بسیار محلول و غیرفرار است. رنگ آن قرمز است و در دسته رنگینه‌های کاتیونی در گروه آزو جای می‌گیرد. این رنگینه، خطرناک و سمی است و اگر توسط انسان یا حیوانات بلعیده شود، باعث بروز حساسیت، واکنش روی پوست و چشم، حمله گاستروانتریت، حمله تنفسی، سرطان‌زایی، سمیت برای دستگاه تناسلی و سامانه عصبی می‌شود [۹-۱۲].

از روش‌هایی که برای حذف رنگینه‌ها استفاده می‌شود، می‌توان به روش‌های فیزیکی-شیمیایی، زیستی و شیمیایی [۱۳،۱۴] اشاره کرد. روش‌هایی مانند رسوب‌دهی برای حذف رنگینه بنفش متیل با ایجاد تخریب نورکاتالیزوری توسط Jeya [۱۵]، شناورسازی برای حذف رنگ‌های رودامین B در محلول‌های رقیق آبی و فاضلاب‌ها توسط Shaker [۱۶]، تبادل یونی برای حذف هم‌زمان یون‌های Pb^{2+} و رنگینه آیزارین به کمک امواج فراصوت توسط پوراابراهیم [۱۷]، جذب سطحی و اصلاح هیدروژل‌های پلیمری برپایه آکریلیک اسید و آکریل‌آمید با ذرات مغناطیسی توسط Gláucia [۱۸]، ارائه شده است. همچنین، روش‌های زیست‌اکسایش، نورشیمیایی و شیمیایی از پساب‌های نساجی [۱۹]، کلرزنی [۲۰]، ازن‌دهی گاهی همراه با فراصوت‌دهی [۲۱]، روش‌های پیشرفته اکسایش مانند الکترواکسایش برای تصفیه فاضلاب‌های دارای رنگینه‌های آزو [۲۲]، فنتون به‌وسیله عصاره چای سبز اصلاح‌شده با نانوذرات آهن توسط Adam [۲۳]، نورکاتالیزورهایی همچون پرتو UV در مجاورت نانوآکسیدهای فلزی برای اکسایش رنگ‌های آلی [۲۴]، ترکیبی از روش‌های الکتروفنتون، فنتون‌های غشایی، اسمز معکوس و تجزیه الکتروکاتالیزور [۲۵]، روش‌های زیستی هوازی و بی‌هوازی در سم‌زدایی از رنگینه‌های آلی به‌وسیله نمک‌ها [۲۶]، انوکسیک [۲۷،۲۸] و جذب زیستی به‌کمک

باکتری‌ها و قارچ‌ها توسط Órdenes گزارش شده است [۲۹].

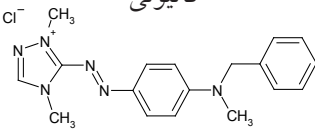
هیدروژل‌ها، شبکه سه‌بعدی از زنجیره‌های پلیمری آب‌دوست هستند که میان فاز جامد و مایع قرار دارند. این ترکیبات آب‌دوست با استحکام گرمایی و مکانیکی بهبودیافته، مدول و شفافیت زیادی دارند [۳۰]. برای تشکیل ساختار شبکه‌ای در هیدروژل‌ها از شبکه‌سازهای آلی همچون متیلن بیس‌آکریل‌آمید، دکسترین اکسید، گلوکارآلدئید، اپی‌کلروهیدرین، آلزینات اکسید و اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات استفاده می‌شود [۳۱]. کاربردهای عمومی هیدروژل‌ها شامل جذب آلاینده‌های رنگی و فلزات سنگین، دارورسانی، نقل و انتقال آب، عامل آب‌زدایی، کاربردهای پزشکی، صنایع کاغذسازی، غذایی و نساجی است [۳۲].

توسعه خواص شکل‌شناسی، گرمایی و مکانیکی هیدروژل پلی‌آکریلیک اسید، کاربردهای بالقوه‌ای را در زمینه‌های مختلف به اثبات رسانده است. برای بهبود رفتارهای جذبی پلی‌آکریلیک اسید از اصلاح آن به کمک پلی‌آکریل‌آمید استفاده شد. از سوی دیگر، هیدروژل‌های پلیمری آکریلیک اسید و آکریل‌آمید از جمله پلیمرهای زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر به‌شمار می‌آیند که به دلیل خاصیت حبس مواد شیمیایی و آلاینده محیط‌زیست، کاربردهای گوناگونی در صنایع تصفیه و دفع این مواد دارند [۳۳].

پیش از این محدوده گسترده‌ای از جاذب‌های معدنی، پلیمری، کامپوزیت‌های دارای ترکیبات معدنی-مواد طبیعی و موادی با منشأ طبیعی همچون کربن فعال، مواد کامپوزیتی، الیاف درخت خرما، برگ درخت‌های کاج و پرنسس، کیتوسان، نانوذرات نیکل اکسید، کانی سیپولیت و آلومیناسیلیکات در حذف بازی قرمز ۴۶ از پساب استفاده شده‌اند [۳۴]. ناکارآمدی جاذب‌های مختلف، از جمله ظرفیت جذب کم تا متوسط، قابلیت کم بازیافت جاذب، هزینه تولید نسبتاً زیاد برخی از جاذب‌های مزبور و مدت زمان طولانی برای حداکثر جذب آلاینده‌ها، استفاده گسترده از آن‌ها را در تصفیه پساب‌های صنعتی محدود کرده است.

تاکنون جاذب‌های فراوانی برای حذف آلاینده‌های رنگی استفاده شده است. اما، به دلیل قیمت زیاد، عدم دسترسی آسان، مشکلات بازیابی مجدد و سمیت ترکیبات، پژوهشگران همچنان در پی یافتن جاذب‌های کارآمدتری هستند. جاذب‌های پلیمری برپایه آکریل‌آمید و آکرلیک اسید افزون بر مشخصه‌های گفته شده و توان کشور در تولید زیاد آن‌ها، با محیط زیست‌سازگار هستند و درجه تخریب‌پذیری زیادی دارند. از طرف دیگر، به علت انحلال در آب، پلیمرشدن آن‌ها به سهولت اتفاق می‌افتد و از ایجاد اثرهای سمی بر محیط جلوگیری می‌کنند. شایان توجه است، دو پلیمر آکریلیک اسید و آکریل‌آمید به

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی رنگینه BR 46 [۳۸].

مشخصه	ویژگی
قرمز ۴۶ بازی	نام شیمیایی
BR 46	نام اختصاری
$C_{18}H_{23}BrN_6$	فرمول شیمیایی
۴۰۳/۳۱	وزن مولکولی (g/mol)
۱۱۰۸۲۵	شاخص رنگ
۵۳۱/۴	λ_{max} (nm)
کاتیونی	نوع
	ساختار شیمیایی

دستگاه‌ها

در این پژوهش، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (Brucker (FTR) مدل Tensor 27 ساخت آلمان، دستگاه جذب فرابنفش-مرئی M 350 Perkin Elmer (TGA) ساخت انگلستان، گرماوزن‌سنج (SEM) مدل SII ساخت آمریکا و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Asl 2100 Soren Technology ساخت آلمان به‌کارگرفته شد.

روش‌ها

تهیه محلول مادر رنگینه BR46

برای تهیه محلول مادر با غلظت ۵۰۰ ppm، ابتدا ۰/۲۵ g رنگینه BR 46 در ۵۰۰ mL آب مقطر به حجم رسانده و تا زمان انجام آزمایش‌ها در دمای ۴۰°C نگاه‌داری شد. تمام آزمایش‌ها درون ارلن با حجم ۵۰ mL روی لرزاننده با سرعت ۲۰۰ rpm انجام شد. نمونه‌های گرفته شده برای سنجش غلظت نهایی رنگینه پس از هر مرحله آزمایش، از صافی ۰/۴۵ μm عبور داده و مقدار جذب محلول عبوری با دستگاه طیف‌نورسنج در طول موج بیشینه ۵۳۱/۴ nm تعیین شد.

سنتز هیدروژل پلی آکرلیک اسید

مقدار ۲ mL آکرلیک اسید در ۱۳ mL آب مقطر حل و سپس ۰/۰۶ g شبکه‌ساز N,N'-متیلن بیس (آکریل‌آمید) به آن افزوده و تا حل شدن کامل، همزده شد. در ادامه، ۰/۱ g آغازگر پتاسیم پرسولفات و ۵۰ μL تترامتیل‌اتیلن‌دی‌آمین به آن افزوده و بازروانی شد. در ۵۸°C هیدروژل تشکیل شد. در نهایت، هیدروژل در ۱۰۰ mL اتانول آگیری و سپس در دمای محیط خشک شد. پس از خشک‌شدن، هیدروژل به قرص‌های کوچک تقسیم شد.

علت داشتن گروه‌های آب‌دوست کربوکسیلیک اسید و آمید، با ایجاد پیوندهای الکتروستاتیک و هیدروژنی با مولکول‌های رنگینه، قدرت جذب زیادی را فراهم می‌کنند [۳۴].

Luo و همکاران هیدروژل نانوکامپوزیتی لیگنین قلیایی و ایزوپروپیل آکریل‌آمید تهیه و خواص شیمیایی آن را به منظور بررسی شرایط بهینه جذب ارزیابی کردند [۳۵]. Yanli Ma و همکاران کوپلیمر سلولوز-آکرلیک اسید را به روش کوپلیمرشدن رادیکالی تهیه کرده و ظرفیت جذب رنگینه کاتیونی آبی متیلن و مقدار تورم را به ترتیب ۲۱۹۷ mg/g و ۷۳۲۷٪ تعیین کردند [۳۶]. Fangen و همکاران ساختار و شرایط بهینه جذب رنگینه کاتیونی آبی متیلن را به وسیله جاذب هیدروژلی همی-سلولوز-g-آکرلیک اسید بررسی کردند. محدوده جذب برای درصدهای متفاوت کامپوزیت ۲۳۰۰ mg/g تا ۲۴۰۰ mg/g تخمین زده شد. این محدوده مطابقت خوبی را با مدل هم‌دمای Langmuir نشان داد [۳۷].

در این مطالعه، از هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید، پلی آکریل‌آمید و پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید) به‌عنوان جاذب برای حذف رنگینه کاتیونی BR 46 استفاده شد. عوامل مؤثر بر فرایند جذب رنگینه مثل pH، مقدار جاذب، غلظت رنگینه، زمان تماس و نیز الگوی‌های هم‌دما و سینتیک‌های جذب برای ارزیابی بازده و ظرفیت جذب در جاذب بررسی شد. همچنین، مقدار قابلیت استفاده مجدد از جاذب در پنج چرخه ارزیابی شد. در نهایت، مقدار درصد تورم هیدروژل پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید) و رابطه آن با تغییرات pH بررسی شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از سدیم هیدروکسید (NaOH) و کلریدریک اسید ۳۷٪ (HCl) برای تنظیم pH و از مونومرهای آکرلیک اسید ($C_3H_4O_2$)، آکریل‌آمید (C_3H_5NO)، کاتالیزور تترامتیل‌اتیلن‌دی‌آمین ($C_6H_{16}N_2$)، آغازگر پتاسیم پرسولفات ($K_2S_2O_8$) و شبکه‌ساز N,N'-متیلن بیس (آکریل‌آمید) ۹۹٪ برای تهیه هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید، پلی آکریل‌آمید و پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید) استفاده شد. تمام مواد از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. همچنین، رنگینه بازی قرمز ۴۶ از شرکت Win-chem تهیه و بدون خالص‌سازی استفاده شد. خواص رنگینه BR 46 در جدول ۱ آمده است [۳۸].

ترتیب از معادله‌های (۲) و (۳) محاسبه شد [۳۹-۴۱]:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/M \quad (2)$$

$$\%R = 100(C_0 - C_e)/C_0 \quad (3)$$

در این معادله‌ها، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگینه در محلول (mg/L)، V حجم محلول (L)، M جرم جاذب (g) و q_e مقدار رنگینه جذب شده در زمان تعادل (mg/g) است. هم‌دمای جاذب، معادلاتی را برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال ارائه می‌کند. داده‌های تجربی جذب، با الگوهای هم‌دمای جذب Freundlich و Langmuir بررسی شد. معادله خطی آن‌ها به ترتیب برابر معادله‌های (۴) و (۵) است:

$$C_e C_0 / q_e = 1/(q_{max} \cdot k_L) + 1/q_{max} \quad (4)$$

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + 1/n(\text{Log } C_e) \quad (5)$$

در این معادلات، k_L ثابت هم‌دمای Langmuir (L/g)، q_{max} حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)، n و k_F ثابت‌های هم‌دمای Freundlich، C_e غلظت ماده جذب شونده در فاز مایع پس از رسیدن به حالت تعادل (mg/L) و q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) است [۴۲]. در الگوی Langmuir، فرض بر این است که جذب در مکان‌های همگن درون جاذب اتفاق می‌افتد. مشخصه اساسی هم‌دمای Langmuir که شکل منحنی هم‌دما را نشان می‌دهد. پارامتر تعادلی ثابت و بدون بعد با نام R_L است که از معادله (۶) به‌دست می‌آید:

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0) \quad (6)$$

در این معادله، C_0 غلظت اولیه رنگینه در محلول (mg/L) است. اساس هم‌دمایها، توصیف رفتارهای جزء جذب شونده، جاذب و ارائه مهم‌ترین طرح از نوع جذب است. در الگوی Langmuir، لایه‌ای از مولکول‌های رنگینه، جذب شده و مقدار انرژی جذب در تمام سطوح جاذب یکسان شده و پیوندهای جذب برگشت‌پذیر فرض می‌شوند. در الگوی Freundlich، مناطق موجود روی سطح جاذب، یکنواخت نیست و قدرت جذب متفاوتی دارند [۴۳]. در واقع در الگوی هم‌دمای Freundlich، سطح ناهمگن با توزیع نایکنواختی از

سنتر هیدروژل پلی آکریل آمید

مقدار ۱ g مونومر آکریل آمید و ۰/۰۶ g شبکه‌ساز N', N' -متیلن بیس (آکریل آمید) به ۱۵ mL آب مقطر افزوده و تا حل شدن کامل همزده شد. سپس، ۰/۱ g آغازگر پتاسیم پرسولفات و ۵۰ μL تترامتیل اتیلن دی‌آمین به آن افزوده شد. پس از گذشت ۵ min هیدروژل تشکیل شد. در نهایت، هیدروژل در ۱۰۰ mL اتانول آبیگیری و سپس در دمای محیط خشک شد. پس از خشک شدن، هیدروژل به قرص‌های کوچک تقسیم شد.

سنتر هیدروژل پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید)

مقدار ۱ mL آکرلیک اسید و ۱ g آکریل آمید در ۱۴ mL آب مقطر حل و سپس ۰/۰۶ g شبکه‌ساز N', N' -متیلن بیس (آکریل آمید)، ۰/۱ g آغازگر پتاسیم پرسولفات و ۵۰ μL تترامتیل اتیلن دی‌آمین به آن افزوده و بازروانی شد. در دمای ۶۰°C هیدروژل کوپلیمر تشکیل شد. در نهایت، هیدروژل در ۱۰۰ mL اتانول آبیگیری و سپس در دمای محیط خشک شد. پس از خشک شدن، هیدروژل به قرص‌های کوچک تقسیم شد.

آزمون‌های جذب

تنظیم pH در تمام مراحل آزمون با استفاده از سدیم هیدروکسید و کلریدریک اسید ۱ N انجام شد. در این پژوهش، چهار عامل مقادیر pH شامل ۴، ۶، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ و جاذب ۰/۰۵، ۰/۰۸، ۰/۱، ۰/۴ و ۰/۶ g، غلظت اولیه رنگینه ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ mg/L و زمان‌های تماس واکنش ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ min برای مقدار جذب بررسی شد. تمام آزمون‌ها سه مرتبه تکرار شدند و مقدار گزارش شده، میانگین اندازه‌گیری‌هاست که در آن مقدار انحراف معیار نسبی (RSD) کمتر از ۵٪ شد. انحراف معیار استاندارد از معادله (۱) محاسبه شد:

$$RSD = SD \times \frac{100}{\bar{X}} \quad (1)$$

در این معادله، SD انحراف استاندارد داده‌ها و \bar{X} میانگین اندازه‌گیری‌هاست.

شروع آزمون‌ها برای تعیین pH بهینه در شرایط مقدار جاذب ۰/۰۵ g، غلظت رنگینه ۵۰ mg/L، دمای ۲۰ ± ۲۵°C، حجم ۵۰ mL با تغییر pH انجام شد. در مراحل بعدی، مقادیر بهینه برای سایر متغیرهای مقدار جاذب، غلظت ماده رنگینه و زمان تماس به‌دست آمد. مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل (q_e (mg/g)) و بازده حذف رنگ (R%) به

$$S_w = \frac{W_t - W_d}{W_d} \times 100 \quad (9)$$

W_t وزن هیدروژل غوطه‌ور شده در آب پس از گذشت زمان t (g)، W_d وزن هیدروژل خشک (g) و S_w درصد تورم هیدروژل پس از گذشت زمان t (g/g) است. همچنین، به منظور تعیین شرایط بهینه در جذب آب، تغییرات pH در محدوده ۵ تا ۹ ارزیابی شد. تنظیم pH با سدیم هیدروکسید ۰/۱ M و کلریدریک اسید ۰/۱ M انجام شد.

نتایج و بحث

شکل‌شناسی

در شکل ۱ تصویر SEM هیدروژل‌های PAA، PAM و Poly(AA-co-AM) پیش و پس از جذب رنگینه BR 46 نشان داده شده است. تصاویر SEM در هیدروژل PAA بیانگر ایجاد ساختار شبکه‌ای و قرار گرفتن مولکول‌های آب در شبکه و در نتیجه ایجاد خلل و فرج‌هایی پراکنده، در سطوح آن است. در حالی که هیدروژل PAM سطحی نسبتاً همگن و یکنواخت دارد و خلل و فرج در آن به‌وضوح مشاهده نمی‌شود. همچنین، کوپلیمر پلی(آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید) صفحه‌هایی پولکی دارد و روی یکدیگر انباشته شده‌اند. در این شکل به‌وضوح جذب رنگینه BR 46 روی صفحه‌های هیدروژل‌ها و قرار گرفتن آن‌ها به‌طور فیزیکی در خلل و فرج سطح جاذب پس از جذب قابل مشاهده است.

بررسی طیف‌سنجی FTIR

طیف FTIR هیدروژل‌های پلی‌آکرلیک اسید (PAA)، پلی‌آکریل آمید (PAM) و پلی(آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید) Poly(AA-co-AM)، پیش از جذب رنگینه BR 46 بررسی شد. در طیف FTIR هیدروژل پلی‌آکرلیک اسید، پیک ناحیه 3429 cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل و پیک جذبی در ناحیه 2926 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی -CH- در زنجیر اصلی پلیمر است. همچنین، پیک ناحیه 1716 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل است. در طیف هیدروژل پلی‌آکریل آمید، پیک ناحیه 3412 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن NH_2 است. همچنین، پیک جذبی در ناحیه 2929 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی -CH- در زنجیر اصلی پلیمر است. پیک‌های ناحیه 1454 و 1658 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C-N و کربونیل آمیدی است. طیف FTIR هیدروژل پلی(آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید) نیز پیک جذبی قوی در ناحیه 3427 cm^{-1} دارد که مربوط به ارتعاش‌های

گرمای جذب، فرایند جذب را انجام می‌دهد. k_p ظرفیت جذب در غلظت واحد و $1/n$ شدت جذب سطحی است.

سینتیک جذب برای ارزیابی عوامل مؤثر بر سرعت فرایند جذب بررسی شد. الگوهای سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم برای بیان کمی سینتیک جذب به کار می‌روند. الگوی سینتیکی شبه‌مرتبه اول نشان می‌دهد، نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و براساس ظرفیت جامد است. در این الگو تغییر در مقادیر جذب-زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب است. شکل خطی الگوی سینتیکی شبه‌مرتبه اول به شکل معادله (۷) است:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - (k_1 t) \quad (7)$$

q_e مقدار ماده رنگینه جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، q_t مقدار ماده رنگینه جذب شده در زمان t (mg/g) و k_1 ثابت سینتیکی مرتبه اول (min^{-1}) است. الگوی سینتیکی شبه‌مرتبه دوم نشان می‌دهد، جذب شیمیایی، مرحله کندکننده سرعت واکنش است و فرایندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند و براساس جذب فاز جامد است که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است. شکل خطی الگوی سینتیکی شبه‌مرتبه دوم به صورت معادله (۸) است:

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + (t/q_e) \quad (8)$$

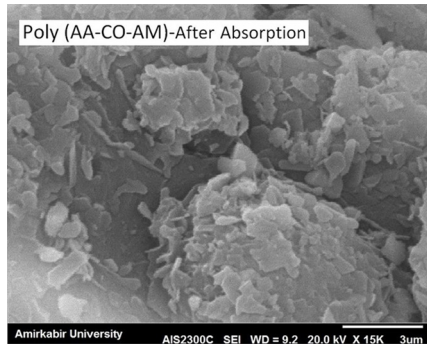
k_2 ثابت سینتیکی مرتبه دوم (g/mg.min) است [۴۴-۴۶].

آزمون واجذب

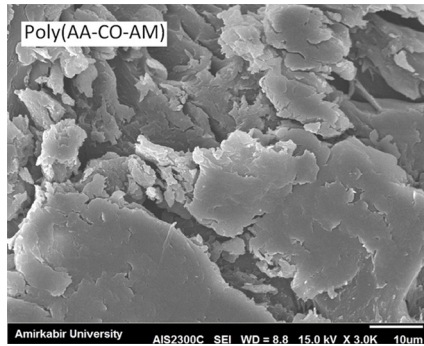
آزمون واجذب در حجم ثابت با محلول‌های آزمایش جذب انجام شد. برای بررسی واجذب رنگینه BR 46 با استفاده از هیدروژل پلی(آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید)، از محلول اسیدی با pH برابر ۳ استفاده شد. تنظیم pH در تمام آزمون‌های واجذب با استفاده از کلریدریک اسید ۱ N انجام شد. تمام آزمون‌ها در شرایط بهینه ۰/۰۵ g جاذب و ۱۵۰ min انجام شد.

تعیین درصد تورم هیدروژل

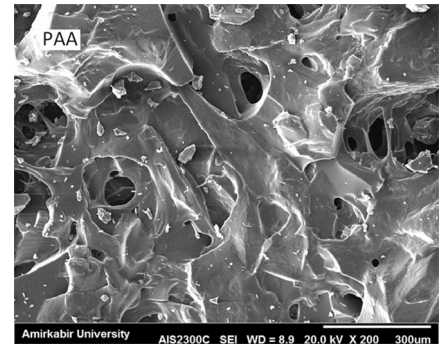
مقدار ۰/۱ g قرص هیدروژل پلی(آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید) با اندازه ذرات $250-350 \mu\text{m}$ در ۲۵۰-۳۵۰ mL محلول با pH مشخص غوطه‌ور شد و به مدت ۴۸ h در دمای محیط قرار گرفت. هیدروژل متورم جدا و پس از ۵ min، درصد تورم نمونه‌ها براساس معادله (۹) اندازه‌گیری شد:



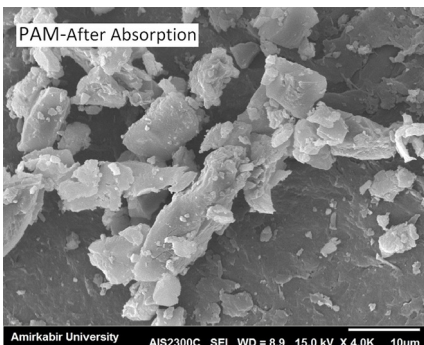
(ج)



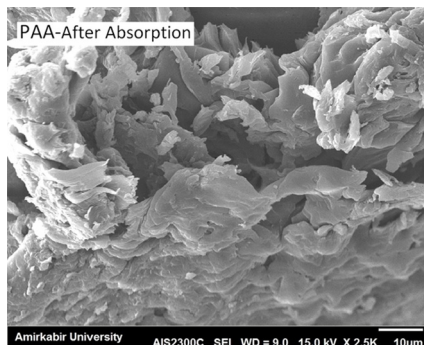
(ب)



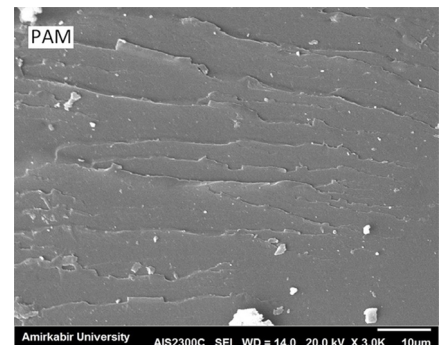
(الف)



(و)



(ه)



(د)

شکل ۱- تصویر SEM هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید (PAA)، پلی آکریل آمید (PAM) و پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید)، Poly(AA-co-AM)، پیش و پس از جذب رنگینه BR 46.

بررسی پایداری گرمایی

جو خنثی در آزمون گرمایی، N_2 و دمای آزمون $25-700^\circ C$ بود. در شکل ۲ دمانگاشت TGA هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید، پلی آکریل آمید و پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید) نشان داده شده است. آزمون گرمایی هر سه هیدروژل سنتزی بسیار مشابه بود. در دمای کمتر از $200^\circ C$ ، به علت تبخیر آب میان لایه‌های کربنی، کاهش وزن مشاهده شد.

پس از آن، دو مرحله تجزیه گرمایی مشهود است. مرحله اول مربوط به گسست گروه‌های عاملی از شبکه پلیمری است که تقریباً در محدوده دمایی $250-360^\circ C$ بوده و مرحله دوم مربوط به تخریب پیکره اصلی پلیمر است که در محدوده دمای $370-460^\circ C$ انجام شده است. شایان توجه است، پایداری گرمایی در محدوده دمای $360-330^\circ C$ برای پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید) نسبت به هر یک از هیدروژل‌های PAA و PAM بهبود یافته است. همچنین، تفاوت‌های مشاهده شده در دمانگاشت TGA هر سه هیدروژل PAA، PAM و Poly(AA-co-AM) بیانگر ساختارهای شیمیایی ویژه هر یک از هیدروژل‌های سنتزی است.

کششی متقارن و نامتقارن NH_2 و OH و هم‌پوشانی آن‌هاست. همچنین، پیک جذبی در ناحیه 2931 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی CH - در زنجیر اصلی پلیمر و پیک ناحیه‌های 1660 و 1722 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی کربونیل در گروه‌های اسیدی و آمیدی است. پیک جذبی در ناحیه 1454 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی $C-N$ است.

در طیف هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید، پلی آکریل آمید و پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید)، نبود پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های خمشی و کششی $C=C$ در ناحیه 1475 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} نشانگر انجام پلیمر شدن در آن‌هاست.

طیف FTIR هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید، پلی آکریل آمید و پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل آمید) پس از جذب رنگینه BR 46 نیز بررسی شد. از مقایسه طیف‌های FTIR پیش و پس از جذب رنگینه مشاهده شد، پس از جذب رنگینه به وسیله هر سه جاذب هیدروژلی سنتز شده، جابه‌جایی‌های مشخصی در گروه‌های عاملی پدیدار می‌شود که بیانگر برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی میان رنگینه و جاذب‌هاست که با جاذبه الکتروستاتیک و پیوندهای هیدروژنی ایجاد می‌شود.

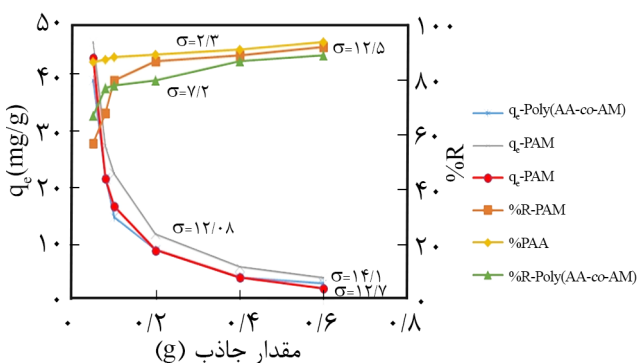
است، در $pH > 4$ ، بار الکتریکی جاذب به علت از دست دادن هیدروژن‌های اسیدی در گروه‌های کربوکسیلیک اسید، منفی شده و با ایجاد جاذبه الکتروستاتیک با رنگینه کاتیونی، ظرفیت جذب و درصد حذف رنگینه افزایش یافت. در $pH > 9$ ، درجه تفکیک اسید بسیار کاهش یافت و از این رو گروه‌های کربوکسیل کمی در جذب دخالت دارد. شایان توجه است، ثابت ماندن مقدار جذب در pH های قلیایی می‌تواند نشانگر تخریب ساختار رنگینه‌های کاتیونی در pH های قلیایی باشد که به وسیله نمودارهای واجذب بررسی شد [47].

اثر مقدار جاذب

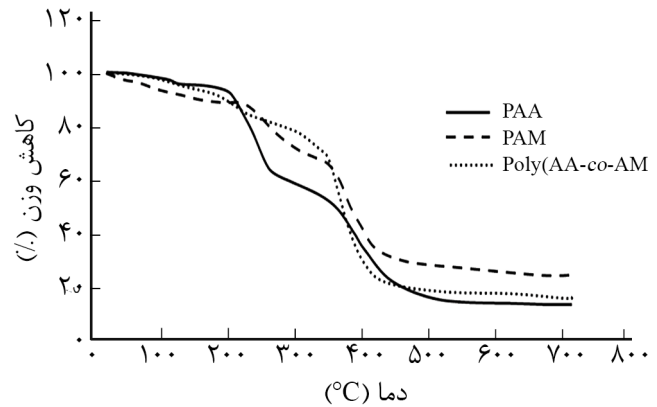
اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب هیدروژل‌ها با تغییر مقدار جاذب از 0.05 g تا 0.6 g مطالعه شد. نتایج حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است. از نتایج مشخص شد، با افزایش مقدار جاذب درصد جذب رنگینه به دلیل افزایش تعداد مکان‌های فعال سطح، افزایش یافته است [48]. از طرف دیگر، مقدار ظرفیت جذب کاهش یافته است که می‌توان آن را به اشباع‌نبودن مکان‌های واکنش‌پذیر سطح جاذب نسبت داد.

اثر زمان تماس

اثر زمان تماس واکنش میان محلول رنگینه با غلظت‌های متفاوت ۲۵، ۱۰۰ و ۵۰ ppm و جاذب‌های هیدروژلی پلی‌آکرلیک اسید، پلی‌آکریل‌آمید و پلی‌آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید (به ترتیب در شکل‌های ۵، ۶ و ۷ با دو پارامتر q_e و R بررسی شد. نتایج نشان داد، با افزایش زمان تماس، مقدار رنگینه باقی‌مانده در محلول نیز به‌طور شایان توجهی کاهش می‌یابد. جذب سریع رنگینه BR 46



شکل ۴- اثر مقدار جاذب‌های هیدروژلی PAA، PAM و Poly(AA-co-AM) بر حذف رنگینه BR 46 (غلظت رنگینه 50 mg/L برای PAM و 50 mg/L برای PAA برابر با 8 و زمان تماس 150 min).

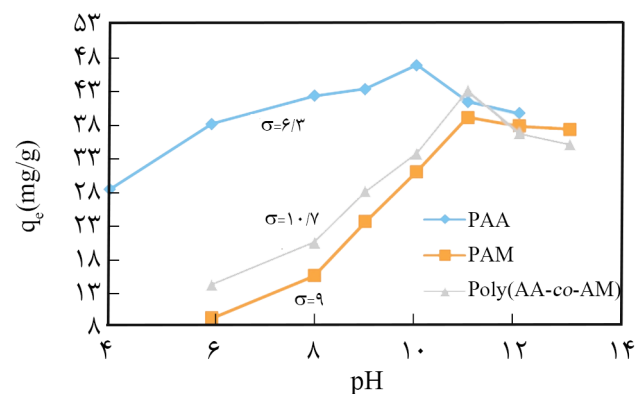


شکل ۲- منحنی کاهش وزن گرمایی در هیدروژل‌های PAA، PAM و Poly(AA-co-AM).

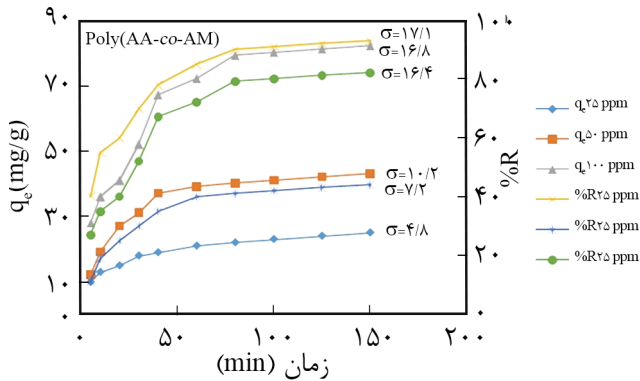
بررسی عوامل مؤثر بر مقدار جذب

اثر pH اولیه

نتایج آزمون تعیین pH بهینه در شکل ۳ آمده است. بر این اساس در شرایط غلظت رنگینه 50 mg/L، حجم محلول رنگینه 50 mL، مقدار جاذب 0.05 g و زمان 150 min، تغییرات pH در محدوده ۴ تا ۱۳ بررسی شد. در استفاده از سه جاذب هیدروژلی پلی‌آکرلیک اسید، پلی‌آکریل‌آمید و پلی‌آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید (ابتدا با افزایش pH، مقدار جذب تا رسیدن به pH بهینه، دارای روند افزایشی و پس از آن کاهش بود. pH بهینه برای هیدروژل‌های پلی‌آکریل‌آمید و پلی‌آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید برابر ۹ و برای هیدروژل پلی‌آکرلیک اسید برابر ۸ بود. مطابق با شکل ۳ هیدروژل‌های تهیه شده در pH بهینه دارای حداکثر جذب بودند و پس از آن روند کاهش با شیب ملایم یافته و تقریباً ثابت ماند. با توجه به اینکه pK_a گروه‌های کربوکسیلیک اسید حدود $4/8$



شکل ۳- اثر pH جاذب‌های هیدروژلی PAA، PAM و Poly(AA-co-AM) بر حذف رنگینه BR 46 (غلظت رنگینه 50 mg/L، مقدار جاذب 0.05 g و زمان تماس 150 min).

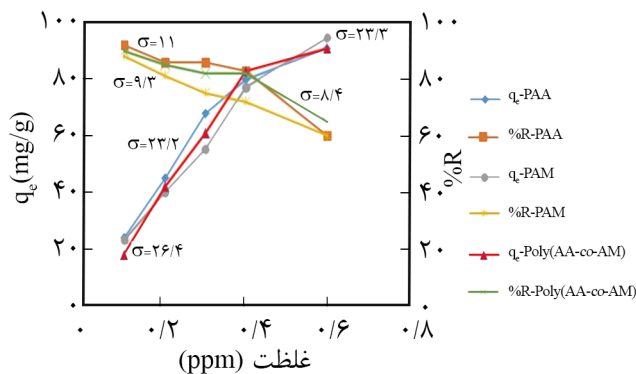


شکل ۷- اثر زمان تماس در حذف رنگینه BR 46 با غلظت‌های متفاوت ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ppm به وسیله جاذب هیدروژلی Poly(AA-co-AM). غلظت رنگینه ۵۰ mg/L، pH برابر با ۹ و مقدار جاذب ۰/۰۵g/۵۰mL.

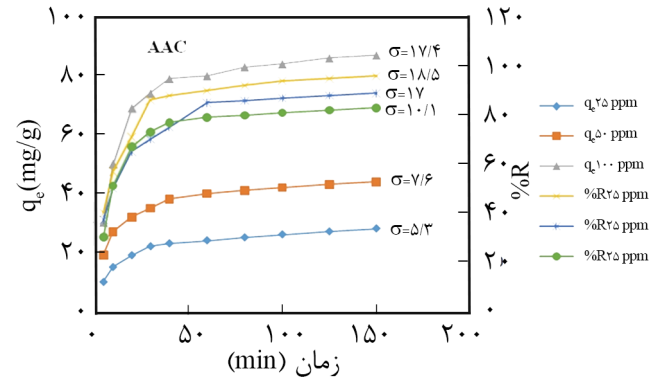
مطالعات مشابهی را پژوهشگران در بررسی غلظت اولیه برای حذف رنگینه‌های کاتیونی انجام داده‌اند. طبق این مطالعات، با افزایش غلظت اولیه ظرفیت جذب رنگینه افزایش یافته است [۵۲-۵۰].

هم‌دمای تعادلی

پارامترهای نظری در الگوهای Langmuir و Freundlich همراه با ضرایب هم‌بستگی R^2 در جدول ۲ و شکل‌های ۹ و ۱۰ آمده است. هم‌دمای Langmuir و Freundlich برای هر سه جاذب هیدروژلی مطلوب است. اما با مقایسه R^2 در هم‌دمای مشخص شد، هم‌دمای Langmuir با ضریب هم‌بستگی بیشتر، مناسب‌ترین الگو برای جذب سطحی رنگینه BR 46 بوده و جذب سطحی به‌طور عمده تک‌لایه است. همچنین، انرژی سطح جاذب‌ها همگن ارزیابی شد. بیشینه ظرفیت جذب در مدل Langmuir



شکل ۸- اثر غلظت اولیه رنگینه در حذف BR 46 با جاذب‌های هیدروژلی PAA، PAM و Poly(AA-co-AM). مقدار جاذب ۰/۰۵ g/۵۰ mL، pH برای PAM و Poly(AA-co-AM) برابر با ۹ و برای PAA برابر با ۸ و زمان تماس ۱۵۰ min.

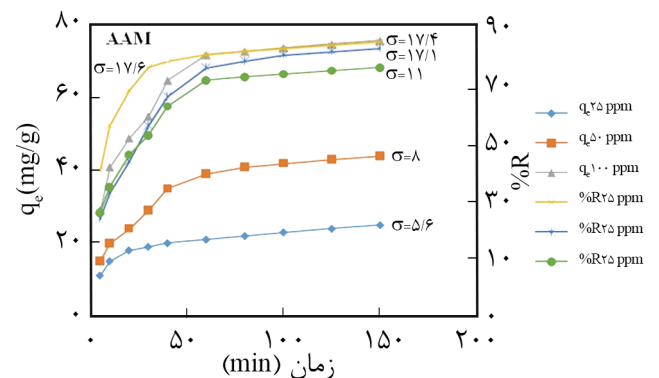


شکل ۵- اثر زمان تماس در حذف رنگینه BR 46 با غلظت‌های متفاوت ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ppm به وسیله جاذب هیدروژلی PAA (غلظت رنگینه ۵۰ mg/L، pH برابر با ۸ و مقدار جاذب ۰/۰۵g/۵۰mL).

به وسیله جاذب‌ها را می‌توان به دلیل سطح جذب زیاد، شبکه‌ای بودن ساختار هیدروژل‌های جاذب و وجود گروه‌های کربوکسیلیک اسید در ساختار جاذب‌ها نسبت داد [۴۹]. از آنجا که تعداد مکان‌های فعال برای جذب رنگینه در هر سامانه معین و محدود است، با گذشت زمان و سیر شدن مکان‌های واکنش پذیر مقدار جذب با سرعت کمتری افزایش می‌یابد.

اثر غلظت اولیه رنگینه

اثر غلظت اولیه رنگینه BR46 در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نمودار می‌توان گفت، با افزایش غلظت اولیه رنگینه، بازده حذف روند نسبتاً کاهشی دارد. همچنین، با افزایش غلظت رنگینه از ۵ mg/L تا ۱۵۰ mg/L، روند افزایشی برای ظرفیت جذب q_e مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت اولیه رنگینه مقدار بیشتری از رنگینه با سطح جاذب برهم‌کنش دارد و سبب افزایش مقدار جذب می‌شود.



شکل ۶- اثر زمان تماس در حذف رنگینه BR 46 با غلظت‌های متفاوت ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ppm به وسیله جاذب هیدروژلی PAM (غلظت رنگینه ۵۰ mg/L، pH برابر با ۹ و مقدار جاذب ۰/۰۵ g/۵۰ mL).

جدول ۲- پارامترهای هم‌دمای Langmuir و Freundlich برای جذب رنگینه BR 46 با جاذب‌های هیدروژلی PAA، PAM و Poly(AA-co-AM) (غلظت رنگینه ۵۰ mg/L، مقدار جاذب ۵۰ mL/۰/۰۵g/۰/۰۵g، pH برای PAM و Poly(AA-co-AM) برابر با ۱۱ و برای PAA برابر با ۱۰ و زمان تماس (۱۵۰ min).

هم‌دمای Langmuir				هم‌دمای Freundlich			دما (°C)	نوع جاذب
R ²	q _m (mg/g)	k _L (L/g)	R _L	R ²	1/n	k _F		
۰/۹۹۹	۱۳۵/۱۳	۰/۱۰۲	۰/۳۴۴	۰/۹۶۴	۰/۵۰۵۵	۱۷/۷۴	۲۵±۲	PAA
۰/۹۹۳	۱۲۰/۴۸	۰/۰۵۹	۰/۴۱۶	۰/۹۴۱	۰/۵۵۰۹	۱۱/۴۸	۲۵±۲	PAM
۰/۹۸۹	۱۲۹/۸۷	۰/۰۷۲	۰/۲۲۱	۰/۹۶۲	۰/۵۲۷۱	۱۴/۶۰	۲۵±۲	Poly(AA-co-AM)

آمده است. الگوی شبه‌درجه دوم به دلیل ضریب هم‌بستگی بیشتر و نزدیک بودن آن به q_{eCal} به q_{eExp} مناسب‌تر است و سینتیک جذب از این الگو پیروی می‌کند. مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم نشان می‌دهد، جذب شیمیایی، مرحله کندکننده سرعت واکنش است و فرایندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند [۵۸].

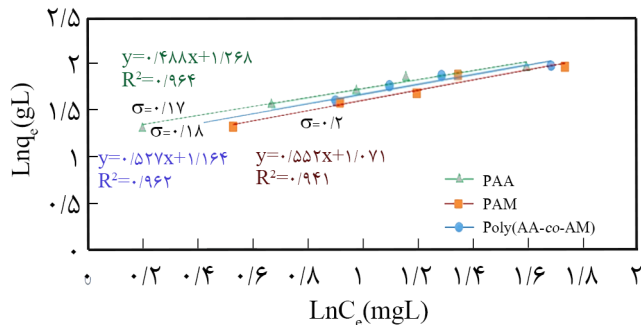
برای هیدروژل (Poly(AA-co-AM)) برابر با ۱۲۹/۸ mg/g ارزیابی شد. در جدول ۳، ظرفیت جذب به دست آمده از جذب رنگینه کاتیونی به وسیله جاذب Poly(AA-co-AM)، با تعدادی از مطالعات دیگر مقایسه شد. نتایج نشان داد، جاذب LN، پتانسیل حذف رنگینه کاتیونی BR46 از محلول‌های آبی با بازده زیاد را دارد.

واجذب رنگینه BR46

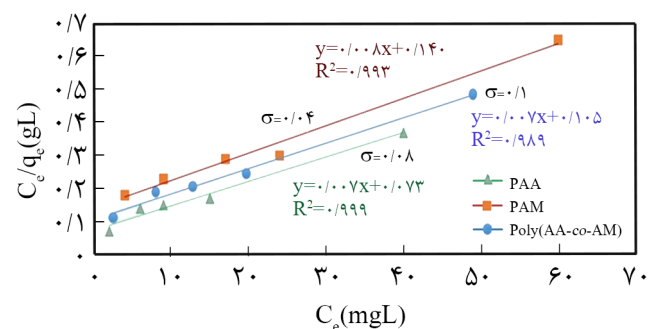
با اسیدی کردن محیط واجذب، پیوندهای الکتروستاتیکی میان هیدروژل پلی (آکریلیک اسید-کو-آکریل آمید) و رنگینه کاتیونی تضعیف شده و

سینتیک جذب رنگ

مقادیر k، q_e و R² الگوهای سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم در جدول ۴ و معادله‌های آن‌ها به ترتیب در شکل‌های ۱۱ و ۱۲



شکل ۱۰- منحنی هم‌دمای Freundlich برای حذف رنگینه BR 46 به وسیله جاذب‌های هیدروژلی PAA، PAM و Poly(AA-co-AM).



شکل ۹- منحنی هم‌دمای Langmuir برای حذف رنگینه BR 46 به وسیله جاذب‌های هیدروژلی PAA، PAM و Poly(AA-co-AM).

جدول ۳- ظرفیت جذب رنگینه‌های کاتیونی با جاذب‌های هیدروژلی مختلف.

مرجع	غلظت اولیه رنگینه (mg/L)	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب هیدروژلی
مطالعه حاضر	۵۰	۸/۱۲۹	Poly(AA-co-AM)
۵۳	۳۰	۱۴	پلی آکریل آمید-کائولن
۵۴	۵	۱/۴	آکریلیک اسید-پلی اتیلن گلیکول
۵۵	۱۰	۹/۵	متاکریلیک اسید-N-وینیل پیرولیدون
۵۶	۱۰	۳/۸	نانوذرات مغناطیسی کاراگینان-آکریلیک اسید
۵۷	۵۰	۶/۲۸	آکریلیک اسید-آکریل آمید-متاکریلات

جدول ۴- پارامترهای الگوی سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم برای جذب رنگینه BR 46 به‌وسیله جاذب‌های هیدروژلی PAA، PAM و Poly(AA-co-AM) (غلظت رنگینه ۵۰ mg/L، مقدار جاذب ۵۰ mL/۰.۵g، pH برای PAM و برابر با ۹ و برای PAA برابر با ۸ و زمان تماس ۱۵۰ min).

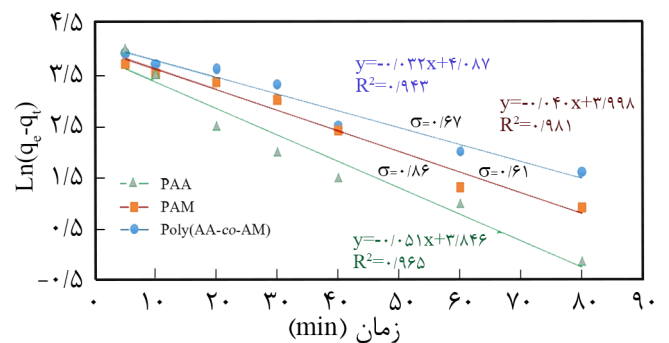
الگوی شبه‌درجه اول			الگوی شبه‌درجه دوم			q _{eExp} (mg/g)	دما (°C)	نوع جاذب
R ²	q _{eCal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{eCal} (mg/g)	k ₂ (min ⁻¹)			
۰/۹۶۵	۶۱/۳۹	۰/۰۶۱	۰/۹۹۲	۹۲/۵۹	۶/۴۹	۸۴/۲۹	۲۵±۲	PAA
۰/۹۸۱	۵۶/۷۲	۰/۰۴۰	۰/۹۹۸	۸۳/۳۳	۰/۱۰۹	۷۶/۲۵	۲۵±۲	PAM
۰/۹۴۳	۶۰/۱۱	۰/۰۳۱	۰/۹۹۹	۸۹/۲۸	۱/۸۰۵	۸۰/۲۶	۲۵±۲	Poly(AA-co-AM)

در واقع پس از پنج مرحله واجذب، جاذب هیدروژلی همچنان بیش از ۵۰٪ قابلیت خود را برای جذب مجدد رنگ حفظ کرده است. این موضوع را می‌توان به اشباع شدن موقعیت‌های جذب در هیدروژل و کاهش تخلخل در سطح ماده جاذب نسبت داد.

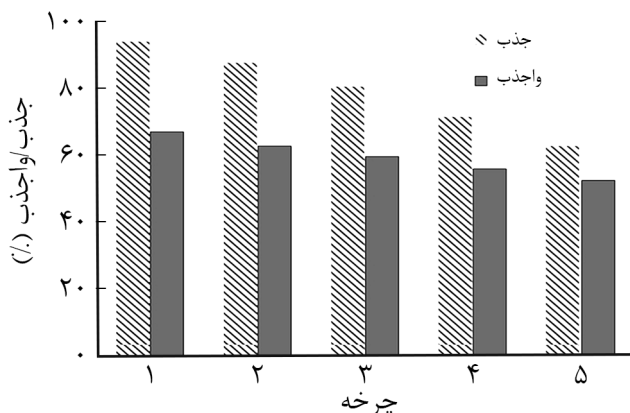
بررسی تورم هیدروژل پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید)

وجود گروه‌های قطبی و آب‌دوست -COOH روی زنجیرهای پلیمری، دلیل ماهیت یونی در شبکه هیدروژل است. در این حالت دافعه بارهای هم‌نام، در کنار تمایل ذاتی به جذب آب و ایجاد نیروی الکتروستاتیکی، زنجیرهای کناری را از یکدیگر رانده و آن‌ها را به انبساط تحریک می‌کند. همچنین، گروه‌های اسیدی و آمیدی روی پیکره اصلی زنجیرها و اتصالات عرضی، می‌توانند با برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی همچون پیوند هیدروژنی، مولکول‌های آب را به داخل شبکه جذب کنند. بنابراین، جذب هم‌زمان فیزیکی و شیمیایی سبب نفوذ آب به داخل شبکه و تغییر حجم می‌شود. وجود اتصالات

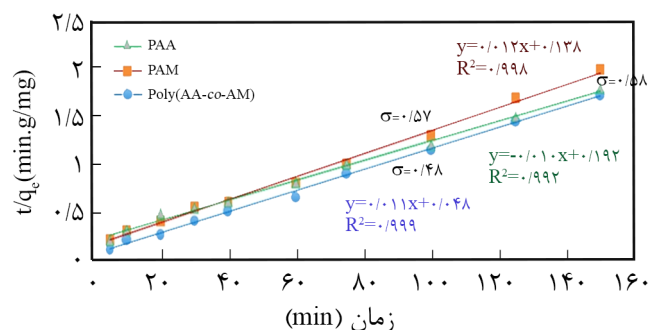
رنگینه در محیط اسیدی حل شد. در ادامه با تعیین غلظت محلول، مقدار واجذب رنگینه تعیین شد. برای تعیین مقدار قابلیت استفاده مجدد از جاذب هیدروژل پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید)، پنج مرحله جذب و واجذب انجام شد. مطابق شکل ۱۳، با استفاده مجدد از جاذب هیدروژل، مقدار جذب آن کاهش می‌یابد، به گونه‌ای که در آزمون ابتدایی جذب-واجذب، مقدار حذف رنگینه ۹۴/۴٪ و پس از پنج مرحله آزمون، مقدار درصد حذف رنگینه به ۶۳/۳٪ کاهش یافت.



شکل ۱۱- منحنی سینتیک شبه‌درجه اول برای حذف رنگینه BR 46 با جاذب‌های هیدروژلی PAA، PAM و Poly(AA-co-AM).



شکل ۱۳- مقدار قابلیت جذب مجدد در هیدروژل پلی (آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید) برای پنج چرخه جذب-واجذب.



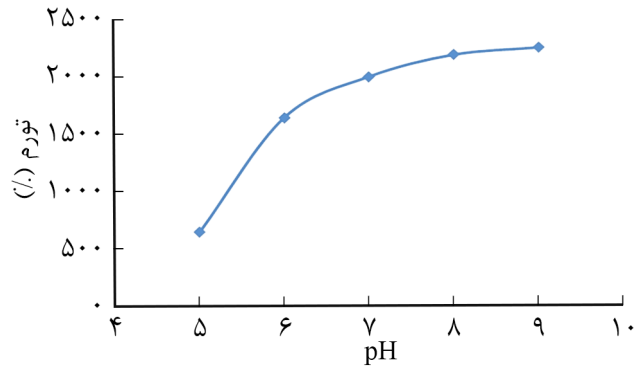
شکل ۱۲- منحنی سینتیک شبه‌درجه دوم برای حذف رنگینه BR 46 به‌وسیله جاذب‌های هیدروژلی PAA، PAM و Poly(AA-co-AM).

pH برابر با ۹ و برای پلی‌آکرلیک اسید در pH برابر با ۸ مشاهده شد. همچنین، با افزایش مقدار جاذب‌های هیدروژلی از ۰/۵ g تا ۰/۶ g، مقدار حذف رنگینه به مقدار شایان توجهی افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت رنگینه از ۵ mg/L تا ۱۵۰ mg/L، برای ظرفیت جذب q_e و بازده حذف R به ترتیب روند افزایشی و کاهشی مشاهده شد. زمان تماس نیز روی کارایی حذف رنگینه اثر مستقیم دارد و با افزایش زمان، مقدار رنگینه باقی‌مانده در غلظت‌های اولیه ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ppm محلول، به‌طور شایان توجه کاهش می‌یابد. گفتنی است، در هر سه هیدروژل، بیشترین بازده حذف رنگینه در غلظت ۲۵ ppm انجام می‌شود. در حالی که q_e که مقدار ماده جذب شده در واحد جرم و ظرفیت جذب است، بهترین روند افزایشی را در غلظت ۱۰۰ ppm رنگینه نشان می‌دهد.

بر اساس نتایج این پژوهش، هر سه جاذب هیدروژلی پلی‌آکرلیک اسید، پلی‌آکریل‌آمید و پلی‌آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید (قابلیت جذب رنگینه بازی قرمز ۴۶ در حد مطلوب را دارند و می‌توانند به‌عنوان جاذب پلیمری جدید برای حذف آلاینده‌های آلی از فاضلاب‌های صنعتی استفاده شوند. ایجاد پیوندهای هیدروژنی به‌وسیله اتم‌های نیتروژن در گروه‌های آمیدی هیدروژل‌ها و ساختار شیمیایی رنگینه BR 46 و نیز وجود اتم‌های اکسیژن در گروه‌های اسیدی هیدروژل‌ها سبب ایجاد جاذبه مولکولی رنگ و پیوندهای هیدروژنی روی سطح‌های هیدروژلی می‌شود. بررسی تغییرات ساختاری هیدروژل‌ها به‌وسیله FTIR، پیش و پس از جذب رنگینه، مطلب گفته شده را تأیید می‌کند. از طرف دیگر با افزایش pH، خاصیت قلیایی محیط افزایش یافته و سبب ایجاد یون‌های منفی در هیدروژل‌ها می‌شود. بدین ترتیب جاذبه الکتروستاتیکی نیز موجب جذب رنگینه کاتیونی BR 46 شده و مقدار کارایی حذف رنگینه را افزایش می‌دهد. به همین علت pH بهینه در محیط قلیایی به‌دست می‌آید.

مراجع

- Dan Z. and Minjun S., Multiple Environmental Policies and Pollution Haven Hypothesis: Evidence from China's Polluting Industries, *J. Clean Prod.*, **141**, 295-304, 2017.
- Hemmati R., Saboori H., and Ahmadi M., Multistage Generation Expansion Planning Incorporating Large Scale Energy Storage Systems and Environmental Pollution, *Renewable Ener.*, **97**, 636-645, 2016.
- Lu Z., Kun X., Xun C., Yangyu X., and Qibo J., Study on Optimizing Production Scheduling for Water-Saving in Textile Dyeing Industry, *J. Clean Prod.*, **141**, 721-727, 2017.
- Enling H., Songmin S., Xiao-ming T., Shouxiang J., and Ka-lok C., Regeneration and Reuse of Highly Polluting Textile Dyeing Effluents Through Catalytic Ozonation with Carbon Aerogel Catalysts, *J. Clean Prod.*, **137**, 1055-1065, 2016.
- Ze'evi M., Ludwik H., Meital P.C., Matteo Z.R., Federica R., Tamara V., and Vera R., Safety Evaluation of Traces of Nickel and Chrome in Cosmetics: The Case of Dead Sea Mud, *Regulatory Toxic. Pharma.*, **73**, 797-801, 2015.
- Morteza Y., Javad S., and Mahmood S.S., On Dealing with the Pollution Costs in Agriculture: A Case Study of Paddy Fields,



شکل ۱۴- مقدار درصد تورم هیدروژل پلی‌آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید) در pH‌های متفاوت، به مدت ۴۸ h.

عرضی و شیمیایی متعدد در میان زنجیرها، از انحلال هیدروژل در محیط آبی جلوگیری می‌کند. مطابق شکل ۱۴ با افزایش pH مقدار تورم هیدروژل روند افزایشی دارد. با توجه به اینکه pK_a گروه‌های کربوکسیلیک اسید برابر ۴/۳ است، تورم هیدروژل در pH کمتر از ۵ به پروتون‌دار شدن گروه‌های آمین و تشکیل NH_3^+ مربوط می‌شود، در حالی که در pH بزرگ‌تر از ۵ به‌طور کلی به تشکیل گروه‌های COO^- و گروه‌های آمین نسبت داده می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد، با افزایش pH در محلول رنگینه، کارایی حذف رنگینه افزایش و پس از رسیدن به حالت بهینه کاهش می‌یابد، به نحوی که بیشترین بازده حذف رنگینه BR 46 برای جاذب‌های هیدروژلی پلی‌آکریل‌آمید و پلی‌آکرلیک اسید-کو-آکریل‌آمید) در

- Sci. Environ.*, **556**, 310-318, 2016.
7. Sherri A., Laura K., Marcus E., Ghadah A., Stiv W., Carolyn B., Nick W., and Anjanette R., Pelagic Plastic Pollution Within the Surface Waters of Lake Michigan, USA, *J. Great Lakes Res.*, **42**, 753-759, 2016.
 8. Wojciech S., Agnieszka W., Olga F., Lucjan C., Grzegorz M., and Sónia F., Simultaneous Removal of Dyes and Metal Cations Using an Acid, Acid-base and Base Modified Vermiculite as a Sustainable and Recyclable Adsorbent, *Sci. Environ.*, **576**, 398-408, 2017.
 9. Zahra G., Souaad H., Djebar B., Nacer B., and Rabah B., Influence of Adsorption Parameters of Basic Red Dye 46 by the Rough and Treated Algerian Natural Phosphates, *J. Indust. Eng. Chem.*, **25**, 229-238, 2015.
 10. Khalighi R., Khosravi M.R., Badii K., Yousefi N., and Golkarnarenji G., Equilibrium and Kinetics Studies for the Adsorption of Basic Red 46 on Nickel Oxide Nanoparticles-Modified Diatomite in Aqueous Solutions, *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, **45**, 1792-1802, 2014.
 11. Kaouah F., Boumaza S., Berrama T., Trari M., and Bendjama Z., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Wild Olive Cores (oleaster) by H_3PO_4 for the Removal of Basic Red 46, *J. Clean Prod.*, **54**, 296-306, 2013.
 12. Boumaza S., Kaouah F., Berrama T., Trari M., and Bendjama Z., Optimization of Preparation Conditions for Activated Carbon from Waste Materials of Agricultural Origin for the Removal of Basic Red 46, *Chemo. Intelligent Lab. Systems*, **118**, 311-316, 2012.
 13. Shanti R., Bella F., Salim Y.S., Chee S.Y., Ramesh S., and Ramesh K., Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-acrylic acid): Physico-chemical Characterization and Targeted Dye Sensitized Solar Cell Application, *Mater. Des.*, **108**, 560-569, 2016.
 14. Rakhshae R. and Noorani Y., Comparing Three Methods of Simultaneous Synthesis and Stabilization of Fe_3O_4 Nanoparticles: Changing Physicochemical Properties of Products to Improve Kinetic and Thermodynamic of Dye Adsorption, *J. Magnet. Magnet. Mater.*, **422**, 128-140, 2017.
 15. Jeyas K., Hikku G.S., and Krishna-Sharma R., Photocatalytic Degradation of Methyl Violet Dye Using Zinc Oxide Nanoparticles Prepared by a Novel Precipitation Method and Its Anti-bacterial Activities, *J. Water Proc. Eng.*, **8**, 35-44, 2015.
 16. Shakir K., Fauzy-Elkafrawy A., Fouad-Ghoneimy H., Gad S., and Refaat M., Removal of Rhodamine B (a Basic Dye) and Thoron (an Acidic Dye) from Dilute Aqueous Solutions and Wastewater Simulants by Ion Flotation, *Water Res.*, **44**, 1449-1461, 2010.
 17. Pourebrahim F., Ghaedi M., Dashtian K., Heidari F., and Kheirandish S., Simultaneous Removing of Pb^{2+} Ions and Alizarin Red S Dye after Their Complexation by Ultrasonic Waves Coupled Adsorption Process: Spectrophotometry Detection and Optimization Study, *Ultrasonics Sono. Chem.*, **4**, 214-222, 2016.
 18. Gláucia T.C., Auro A.T., Maria I.P., and Maria Valnice B.Z., Use of a Composite Electrode Modified with Magnetic Particles for Electroanalysis of Azo Dye Removed from Dyed Hair Strands, *J. Electroanal. Chem.*, **782**, 26-31, 2016.
 19. Petrick A.S., Renata S., Juan S., Tânia F.C.V., Selene M.A., Rui A.R., and Vítor J.P., Remediation of a Synthetic Textile Wastewater from Polyester-Cotton Dyeing Combining Biological and Photochemical Oxidation Processes, *Separat. Purificat. Technol.*, **172**, 450-462, 2017.
 20. Wen-Long W., Qian-Yuan W., Zhi-Ming L., Yun L., Ye D., Ting W., Nan H., and Hong-Ying H., Light-emitting Diodes as an Emerging UV Source for UV/Chlorine Oxidation: Carbamazepine Degradation and Toxicity Changes, *Chem. Eng. J.*, **25**, 425-436, 2016.
 21. Hüseyin B. and Muhammed İ.B., Combination of Ozone and Ultrasound in Pretreatment of Cotton Fabrics Prior to Natural Dyeing, *J. Clean Prod.*, **89**, 116-124, 2015.
 22. Priyadharshini A., Hosimin S., Sergio F., and Maruthamuthu S., An Integrated (Electro- and Bio-oxidation) Approach for Remediation of Industrial Wastewater Containing Azo-Dyes: Understanding the Degradation Mechanism and Toxicity Assessment, *J. Hazard. Mater.*, **318**, 203-215, 2016.
 23. Adam T., Ravi S., and Andrew S.B., Iron Nanoparticles Synthesized Using Green Tea Extracts for the Fenton-Like Degradation of Concentrated Dye Mixtures at Elevated Temperatures, *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**, 4409-4417, 2016.
 24. Saranya R. and Sivasamy Dinesh B., Nitrogen Doped Nanocrystalline Semiconductor Metal Oxide: An Efficient UV a Active Photocatalyst for the Oxidation of an Organic Dye Using Slurry Photoreactor, *Eco. Environ. Safety.*, **134**, 445-454, 2016.
 25. Lei Z., Xiaojun W., and Xingzhi W., Reuse of Reverse Osmosis Concentrate In Textile And Dyeing Industry by Combined Process of Persulfate Oxidation and Lime-Soda Softening, *J.*

- Clean Prod.*, **108**, 525-533, 2015.
26. Liang T., Muiyang H., Li S., Xinmei F., and Shengnan S., Aerobic Decolorization, Degradation and Detoxification of Azo Dyes by a Newly Isolated Salt-Tolerant Yeast *Scheffersomyces Spartinae* TLHS-SF1, *Bioresour. Technol.*, **203**, 287-294, 2016.
 27. Ruobin D., Xiaoguang C., Ying L., Puyue M., Shengsheng N., Xinyi X., and Gang L., Inhibitory Effect and Mechanism of Azo Dyes on Anaerobic Methanogenic Wastewater Treatment, *Water Res.*, **104**, 408-417, 2016.
 28. Waheeba A., Poh-Eng L., Chye-Eng S., and Wan S.W., Factors Affecting Bio-decolorization of Azo Dyes and COD Removal in Anoxic-Aerobic REACT Operated Sequencing Batch Reactor, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 609-616, 2014.
 29. Órdenes A.N., Anziani-Ostuni G., Vargas-Reyes M., Alarcón J., Tello A., and Pérez-Donoso J.M., Pigments from UV-resistant Antarctic Bacteria as Photosensitizers in Dye Sensitized Solar Cells, *J. Photochem. Photobiol., B: Biology*, **162**, 707-714, 2016.
 30. Shok Y.O., Ishak A., and Mohd C.I., Cellulose Nanocrystals Extracted from Rice Husks as a Reinforcing Material in Gelatin Hydrogels for Use in Controlled Drug Delivery Systems, *Ind. Crops Prod.*, **93**, 227-234, 2016.
 31. Mekewi M.A., Tarek M.M., Atef S.D., and Youmna M.H., Does Poly(acrylic acid-co-acrylamide) Hydrogel Be the Pluperfect Choiceness in Treatment of Dyeing Wastewater? "From Simple Copolymer to Gigantic Aqua-waste Remover, *J. Ind. Eng. Chem.*, **30**, 359-371, 2015.
 32. Prachi K. and Balaraman M., Fabrication of Keratin-silica Hydrogel for Biomedical Applications, *Mater. Sci. Eng.*, **66**, 178-184, 2016.
 33. Zhiyong L., Yunlan S., Muhammad A.H., Baoquan X., and Dujin W., Konjac Glucomannan/Polyacrylamide Bicomponent Hydrogels: Self-healing Originating from Semi-Interpenetrating Network, *Polymer*, **103**, 146-151, 2016.
 34. Kaouah F., Boumaza S., Berrama T., Trari M., and Bendjama Z., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Wild Olive Cores (oleaster) by H_3PO_4 for the Removal of Basic Red 46, *J. Clean. Prod.*, **54**, 296-306, 2013.
 35. Luo H., Ren S., Yanli M., Guizhen F., and Guiquan J., Preparation and Properties of Kraft Lignin-N-Isopropyl Acrylamide Hydrogel, *Bio Resources*, **10**, 3507-3519, 2015.
 36. Zhou Y., Shiyu F., Liu H., and Huaiyu Z., Removal of Methylene Blue Dyes From Wastewater Using Cellulose-Based Superadsorbent Hydrogels, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 2417-2424, 2011.
 37. Song X., Chen F., and Liu S., A Lignin-containing Hemicellulose-based Hydrogel and Its Adsorption Behavior, *Bio. Resources*, **11**, 6378-6392, 2016.
 38. Saadatjou N., Rasoulifard M.H., Heidari A., and Doust Mohammadi S.M., Removal of C.I. Basic Red 46 (BR 46) from Contaminated Water by Adsorption onto Hardened Paste of Portland Cement: Equilibrium Isotherms and Thermodynamic Parameters Study, *Int. J. Phys. Sci.*, **6**, 126-134, 2011.
 39. Fanchiang J.M. and Tseng D.H., Degradation of Anthraquinone Dye C.I. Reactive Blue 19 in Aqueous Solution by Ozonation, *Chemosphere*, **77**, 214-221, 2009.
 40. Madrakian T., Afkhami A., and Ahmadi M., Adsorption and Kinetic Studies of Seven Different Organic Dyes onto Magnetite Nanoparticles loaded Tea Waste and Removal of Them from Wastewater Samples, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Bio. Spectra*, **99**, 102-109, 2012.
 41. Amin N.K., Removal of Direct Blue-106 Dye from Aqueous Solution Using New Activated Carbons Developed from Pomegranate Peel: Adsorption Equilibrium and Kinetics, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 52-62, 2009.
 42. Caner N., Kiran I., Ilhan S., and Iscen C.F., Isotherm and Kinetic Studies of Burazol Blue ED dye Biosorption by Dried Anaerobic Sludge, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 279-284, 2009.
 43. Mahmoud M.S., Farah J.Y., and Farrag T.E., Enhanced Removal of Methylene Blue by Electrocoagulation Using Iron Electrodes, *Egyptian J. Petro.*, **22**, 211-216, 2013.
 44. Gil A., Assis F.C.C., Albeniz S., and Korili S.A., Removal of Dyes from Waste waters by Adsorption on Pillared Clays, *Chem. Eng. J.*, **168**, 1032-1040, 2011.
 45. Siddique M., Farooq R., Khalid A., Farooq A., Mahmood Q., and Farooq U., Thermal-pressure-Mediated Hydrolysis of Reactive Blue 19 Dye, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1007-1012, 2009.
 46. Sohrabnezhad S. and Pourahmad A., Comparison adsorption of New Methylene Blue Dye in Zeolite and Nanocrystal Zeolite, *Desalination*, **256**, 84-89, 2010.
 47. Mittal A., Gajbe V., and Mittal J., Removal and Recovery of Hazardous Triphenylmethane Dye and Methyl Violet Through Adsorption over Granulated Waste Materials, *J. Hazard. Mater.*, **15**, 364-375, 2008.
 48. Cardoso N.F., Pinto R.B., Lima E.C., Calvete T., Amavisca C.V., Royer B., Cunha M.L., Fernandes T.H.M., and Pinto

- I.S., Removal of Remazol Black B Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption, *Desalination*, **269**, 92-103, 2011.
49. Duan J., Liu R., Chen T., Zhang B., and Liu J., Halloysite Nanotube-Fe₃O₄ Composite for Removal of Methyl Violet from Aqueous Solutions, *Desalination*, **293**, 46-52, 2012.
50. Hameed B.H., Din A.T.M., and Ahmad A.L., Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-Based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies, *J. Hazard. Mater.*, **141**, 819-825, 2007.
51. Tan I.A.W., Hameed B.H., and Ahmad A.L., Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon, *J. Chem. Eng.*, **127**, 111-119, 2007.
52. Li S., Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution by Sorption into Semi-Interpenetrated Networks Hydrogels Constituted of Poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and Amylose, *Bioresour. Technol.*, **101**, 2197-2202, 2010.
53. Shirsath S.R., Patil A.P., Bhanvase B.A., and Sonawane S.H., Ultrasonically Prepared Poly(acrylamide)-Kaolin Composite Hydrogel for Removal of Crystal Violet Dye from Wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.*, **629**, 1-11, 2015.
54. Bhattacharyya R. and Ray S.K., Removal of Congo Red and Methyl Violet from Water Using Nanoclay Filled Composite Hydrogels of Polyacrylic Acid and Polyethylene Glycol, *J. Chem. Eng.*, **260**, 269-283, 2015.
55. Solpan D. and Kolge Z., Adsorption of Methyl Violet in Aqueous Solutions by Poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) Hydrogels, *Radiat. Phys. Chem.*, **75**, 120-128, 2006.
56. Ghasemzadeh H. and Shidrang S., Methyl Violet Dye Absorption from Aqueous Solutions by Nanomagnetic Hydrogels Based on κ-Carrageenan and Acrylic Acid, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 365-376, 2016.
57. Didehban Kh., Hayasi M., and Kermajani F., Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions Using Polyacrylamide and Polyacrylic Acid Hydrogels, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 1177-1186, 2017.
58. Gil A., Assis F.C.C., Albeniz S. and Korili S.A., Removal of Dyes from Waste Waters by Adsorption on Pillared Clays, *Chem. Eng. J.*, **168**, 1032-1040, 2011.