

Synthesis of Collagen-Based Hydrogel Nanocomposites Using Montmorillonite and Study of Adsorption Behavior of Cd²⁺ from Aqueous Solutions

Gholam Bagheri Marandi^{1*}, Zohreh Peyvand Kermani², and Mehran Kurdtabar²

1. Department of Soil Science Engineering, Campus of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, P.O. Box: 4111, Karaj, Iran,

2. Department of Chemistry, Karaj Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 31485-313, Karaj, Iran

Received 13 November 2012, accepted 7 April 2013

ABSTRACT

Novel collagen-based hydrogel nanocomposites were synthesized by graft copolymerization of acrylamide and maleic anhydride in the presence of different amounts of montmorillonite, using methylenebisacrylamide (MBA) and ammonium persulfate (APS) as crosslinker and initiator, respectively. The optimum amount of clay on the swelling properties of the samples was studied. It was found that the hydrogel nanocomposites exhibited improved swelling capacity compared with the clay-free hydrogel. Gel content was also studied and the results indicated that the inclusion of montmorillonite causes an increase in gel content. The sorption behavior of heavy metal ion from aqueous solutions was investigated by its relationship with pH, contact time, initial concentration of metal ion and also, montmorillonite content of the nanocomposites. The experimental data showed that Cd²⁺ ion adsorption increases with increasing initial concentration of Cd²⁺ ion in solution and the clay content. Also, the results indicated that more than 88% of the maximum adsorption capacities toward Cd²⁺ ion were achieved within the initial 10 minute. Functional groups of the prepared hydrogels have shown complexation ability with metal ions and improving hydrogels' adsorption properties. It was concluded that the nanocomposites could be used as fast-responsive, and high capacity sorbent materials in Cd²⁺ ion removing processes. The prepared hydrogel nanocomposites were characterized by means of XRD patterns, TGA thermal methods and FTIR spectroscopy. The XRD patterns of nanocomposites showed that the interlayer distance of montmorillonite was changed and the clay sheets were exfoliated. Furthermore, the results showed that by increasing the montmorillonite content, thermal stability of the nanocomposites was clearly improved.

Keywords:

hydrogel,
nanocomposite,
collagen,
Cd²⁺ adsorption,
montmorillonite

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: marandi@ut.ac.ir

سنتز نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی بر پایه کلاژن با استفاده از مونت‌موریلونیت و مطالعه رفتار جذب سطحی کادمیم از محلول‌های آبی

غلام باقری مرندی*^۱، زهره پیوند کرمانی^۲، مهرا ن کردتبار^۲

۱- کرج، دانشگاه تهران، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، گروه مهندسی علوم خاک، صندوق پستی ۴۱۱۱

۲- کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۱۴۸۵-۳۱۳

دریافت: ۹۱/۸/۲۳، پذیرش: ۹۲/۱/۱۸

چکیده

در این مطالعه، نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی جدیدی بر پایه کلاژن با استفاده از کولیم‌های آکریل آمید و مالئیک انیدرید و مقادیر مختلف نانوذرات مونت‌موریلونیت در مجاورت متیلن بیس‌آکریل آمید (MBA) و آمونیوم پرسولفات (APS) به ترتیب به عنوان شبکه‌ساز و آغازگر تهیه شدند. اثر مقدار خاک بر رفتار تورمی نمونه‌ها بررسی شد. نتایج مشخص کرد، نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی در مقایسه با هیدروژل‌های بدون خاک، رفتار تورمی بهتری نشان می‌دهند. همچنین نتایج بررسی محتوای ژل نشان داد، نفوذ مونت‌موریلونیت سبب افزایش محتوای ژل می‌شود. رفتارهای جذب یون فلز سنگین از محلول‌های آبی با تغییر پارامترهای مختلف مانند pH، زمان، غلظت اولیه یون فلزی و نیز مقدار مونت‌موریلونیت نانوکامپوزیت‌های سنتز شده بررسی شد. داده‌های تجربی نشان داد، جذب سطحی یون کادمیم با افزایش غلظت اولیه این یون در محلول و مقدار خاک نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین نتایج مشخص کرد، بیش از ۸۸٪ ظرفیت جذب یون کادمیم نمونه‌ها تقریباً در ۱۰ دقیقه اولیه جذب قابل دستیابی است. گروه‌های عاملی هیدروژل‌های تهیه شده، قابلیت کی‌لایت شدن با یون فلزی را نشان می‌دهند و خواص جذب را بهبود می‌بخشند. بنابراین، مواد مزبور می‌توانند به عنوان جاذب‌های سریع و پرظرفیت برای فرایندهای زدایش یون کادمیم استفاده شوند. ساختار نمونه‌ها به وسیله پراش پرتو X (XRD)، روش تجزیه گرماوزنی (TGA) و طیف‌سنجی زیرقرمز (IR) شناسایی شد. پراش پرتو X نانوکامپوزیت‌ها نشان داد، فاصله لایه‌های داخلی مونت‌موریلونیت تغییر کرده است و صفحات خاک ورقه‌ای شده‌اند. همچنین با افزایش مقدار خاک، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها به وضوح بهبود یافته است.

واژه‌های کلیدی

هیدروژل،
نانوکامپوزیت،
کلاژن،
جذب سطحی کادمیم،
مونت‌موریلونیت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

marandi@ut.ac.ir

مقدمه

هیدروژل ها شبکه های پلیمری آب دوستی هستند که قابلیت نفوذ و نگه داری مقدار زیادی آب و محلول های آبی را حتی زیر فشار دارند. اتصالات عرضی به عنوان عامل شبکه ای شدن هیدروژل ها یکی از اثرگذارترین عوامل در خواص تورمی و استحکامی هیدروژل هاست. این ترکیبات به شرایط محیطی مانند pH، دما و قدرت یونی محلول حساس اند. برخی محدودیت ها سبب شده است، به منظور تقویت خواص مکانیکی و گرمایی هیدروژل ها مواد کامپوزیتی از آنها ساخته شود. از جمله ذراتی در مقیاس نانومتر (مثل انواع خاک های رس) به عنوان مواد پرکننده و تقویت کننده به هیدروژل ها افزوده شده و نانوکامپوزیت های هیدروژلی تهیه شده اند [۴-۱]. خاک های رس ساختاری لایه ای دارند که در اثر نفوذ به هیدروژل ها و تشکیل نانوکامپوزیت کاملاً از یکدیگر جدا شده و در ماتریس پلیمر پخش می شوند [۶، ۵]. نانوکامپوزیت های هیدروژلی به طور معمول در بسیاری از زمینه ها از جمله کشاورزی، مهندسی بافت و همچنین برای حذف برخی آلاینده های زیست محیطی مثل یون های فلزات سنگین [۱۰-۷] و رنگینه های سنتزی [۱۴-۱۱] از محلول های آبی استفاده می شوند.

ورود آلاینده ها با منشأ انسانی مانند فلزات سنگین در محیط زیست، به عنوان خطری جدی برای حیات محیط زیست به شمار می آید. مقدار فلزات ورودی به داخل محیط زیست بسیار فراتر از مقداری است که به وسیله فرایندهای طبیعی حذف می شوند. بنابراین، تجمع فلزات سنگین در محیط زیست قابل ملاحظه است. بسیاری از این عناصر نه تنها برای جانداران ضروری نیستند، بلکه بسیار هم سمی اند. ارگانسیم های زنده به مقادیر بسیار کمی از فلزات سنگین برای ادامه رشد و بقا نیاز دارند. اگر مقادیر این فلزات از حداقل مورد نیاز و ضروری افزایش یابد، باعث اختلال در رشد می شود. فلزات سنگینی مانند جیوه، سرب و کادمیم عناصر حیاتی نبوده و آثار سودمندی بر حیات ارگانسیم های زنده ندارند. به طوری که تجمع آنها در بدن موجودات زنده به ویژه پستانداران باعث بروز بیماری های خطرناکی می شود [۱۷-۱۵]. اثر فلزات سنگین روی انسان متفاوت بوده و عمده ترین آن مربوط به بروز اختلالات عصبی است. فلزات سنگین جایگزین سایر املاح و مواد معدنی مورد نیاز در بدن نیز می شوند. مثلاً در شرایط کمبود روی در مواد غذایی، کادمیم جایگزین آن می شود. به طور کلی، اختلالات عصبی (پارکینسون، آلزایمر، افسردگی و اسکیزوفرنی)، سقط جنین، انواع سرطان ها، آسیب به کبد، کلیه و مغز، کاهش آستانه تحمل، کاهش حافظه و در موارد حاد مرگ از نتایج آثار ورود فلزات سنگین به بدن انسان است [۱۸].

روش های مختلفی برای حذف فلزات سنگین و خارج کردن این ترکیبات از محیط، از جمله پساب های صنعتی وجود دارد که به طور عمده شامل روش های شیمیایی، روش های تبادل یون و اسمز معکوس است [۱۹]. روش دیگر پالایش فلزات سنگین که در این پژوهش بحث می شود، استفاده از نانوکامپوزیت های هیدروژلی است. گروه های عاملی موجود در نانوکامپوزیت با یون های فلزی کمپلکس تشکیل می دهند و در نتیجه موجب حذف یون های فلزی از پساب می شوند [۲۰، ۷]. گروهی از پژوهشگران جذب یون فلزی کادمیم را با کامپوزیت هیدروژلی بر پایه خاک مونت موریلونیت به همراه مونومرهای آکریل آمید و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید بررسی کردند [۹]. جذب یون کادمیم به وسیله کامپوزیت هیدروژلی بر پایه خاک بتونیت به همراه مونومر آکرلیک اسید را Bulut و همکاران مطالعه کردند [۸]. Paulino و همکاران حذف یون کادمیم را به وسیله هیدروژلی شامل مونومرهای آکرلیک اسید و گلیسیدیل متاکریلات به همراه پایه طبیعی کیتوسان ارزیابی کردند [۷]. در این پژوهش، نانوکامپوزیت های هیدروژلی با استفاده از مونومرهای آکریل آمید و مالئیک انیدرید و مقادیر متفاوتی از خاک رس مونت موریلونیت سنتز و قابلیت نمونه های حاصل برای حذف یون فلزی کادمیم از محلول های آبی بررسی شده است.

تجربی

مواد

کلاژن آبکافت شده از شرکت پروار نوین (تهران)، آکریل آمید، متیلن بیس آکریل آمید، آمونیوم پرسولفات و سدیم هیدروکسید از شرکت Merck، مالئیک انیدرید (MAN) نوع صنعتی و نانوذرات خاک رس مونت موریلونیت از شرکت Southern Clay Products تهیه شد.

دستگاه ها

برای طیف سنجی زیرقرمز، دستگاه FTIR مدل Perkin Elmer Precisely-100 ساخت آمریکا، بررسی پراش پرتو X، دستگاه XRD مدل Philips X'pert ساخت هلند، اندازه گیری مقدار جذب یون کادمیم، دستگاه جذب اتمی مدل Thermo-S Series ساخت انگلستان، pHسنج مدل Metrohm-800 ساخت آمریکا و همچنین دستگاه تجزیه گرماوزنی Mettler ساخت انگلستان و همزن مغناطیسی مدل IKA-WERKE D-79219 Staupen ساخت آلمان به کار گرفته شد.

روش‌ها

سنتز هیدروژل پایه (بدون نانوذرات خاکرس) و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی

۱/۰۰ g کلاژن آبکافت شده به همراه ۳۰ mL آب مقطر به بالن دودخانه ۲۵۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی منتقل شد. پس از گذشت زمان مناسب در دمای ۸۰°C مقادیر ۳/۵۰ g آکریل آمید و ۰/۵۰ g مالتیک انیدرید ۶۰ درصد خنثی شده با سدیم هیدروکسید (هر یک محلول در ۵ mL آب یون زدوده) به ظرف واکنش اضافه شدند. پس از گذشت ۲۰ min، مقدار ۰/۰۸ g شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید و ۰/۰۷ g آغازگر آمونیوم پرسولفات (هر یک محلول در ۵ mL آب یون زدوده) به ظرف واکنش افزوده شد (حجم محلول نهایی ۵۰ mL). پس از ژل شدن مخلوط، برای کامل شدن فرایند، واکنش به مدت ۲ h ادامه یافت. سپس، برای حذف آب و برخی ناخالصی‌ها (از جمله مونومرهای واکنش نداده و پلیمرهای محلول) محصول داخل ۲۵۰ mL اتانول قرار گرفت. پس از ۲ h هیدروژل تهیه شده از اتانول خارج و به قطعات چند میلی‌متری برش داده شد و در ۲۵۰ mL اتانول تازه به مدت ۲۴ h قرار گرفت. تکه‌های مزبور به مدت ۷ h در دمای ۶۰°C در گرم‌خانه نگهداری شدند تا به‌طور کامل خشک شوند. مقادیر مختلفی از نانوذرات خاک (۰/۷۰ - ۰/۱۰) به همراه ۲۰ mL آب مقطر به بالن دودخانه ۲۵۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی منتقل شد. پس از ۲۴ h برای پراکنش ذرات خاکرس در آب مقطر، ظرف واکنش به حمام آب ۸۰°C انتقال یافت. سپس، از روندی مشابه تهیه هیدروژل پایه برای سنتز نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی استفاده شد.

اندازه‌گیری محتوای ژل هیدروژل‌ها

برای اندازه‌گیری محتوای ژل (gel content, GC)، ۰/۰۵ g از هیدروژل تهیه شده با اندازه ذرات ۲۵۰-۴۰۰ μm در ۲۵۰ mL آب یون زدوده به مدت ۷۲ h متورم شد. سپس، نمونه از آب خارج و به مدت ۲۴ h داخل ۲۵۰ mL اتانول قرار گرفت. پس از این زمان، هیدروژل از اتانول خارج و برای خشک‌شدن کامل در گرم‌خانه با دمای ۶۰°C به مدت ۵ h قرار داده شد. محتوای ژل نمونه از معادله (۱) محاسبه شد:

$$GC = (m_f/m_i) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله m_i و m_f به ترتیب وزن نهایی و اولیه هیدروژل است.

اندازه‌گیری مقدار تورم هیدروژل‌ها

۰/۰۵ g از هیدروژل با اندازه ذرات ۲۵۰-۴۰۰ μm (مش ۶۰-۴۰)

به ۲۵۰ mL آب مقطر افزوده شد. پس از ۲ h نمونه متورم به کیسه چای انتقال یافت. پس از گذشت ۱۵ min و خارج‌شدن آب اضافی، مقدار تورم تعادلی (ES) نمونه با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد:

$$ES = (W_2 - W_1) / W_1 \quad (2)$$

در این معادله W_1 و W_2 به ترتیب وزن هیدروژل خشک و متورم است.

اندازه‌گیری مقدار جذب یون فلزی کادمیم

اثر pH بر حذف یون فلزی کادمیم

برای بررسی اثر pH روی مقدار جذب جاذب، محلول‌هایی با غلظت ۱۰۰ ppm از نمک کادمیم نیترات با pHهای متفاوت تهیه شد. ۰/۰۵ g از جاذب‌های با مقادیر مختلف خاک در ۱۰۰ mL از محلول با غلظت یاد شده به مدت ۶۰ min با سرعت همزن مناسب مخلوط شد. سپس محلول حاوی جاذب، صاف شده و مقدار یون کادمیم موجود در آن به کمک دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقدار یون فلزی جذب شده به وسیله پلیمر را می‌توان از معادله (۳) محاسبه کرد [۷]:

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (3)$$

در این معادله، Q مقدار جذب یون فلزی (mg) یون فلزی بر g هیدروژل خشک)، C_0 و C_e غلظت اولیه و نهایی محلول (mg/L)، m جرم نمونه (mg) و V حجم محلول (L) است.

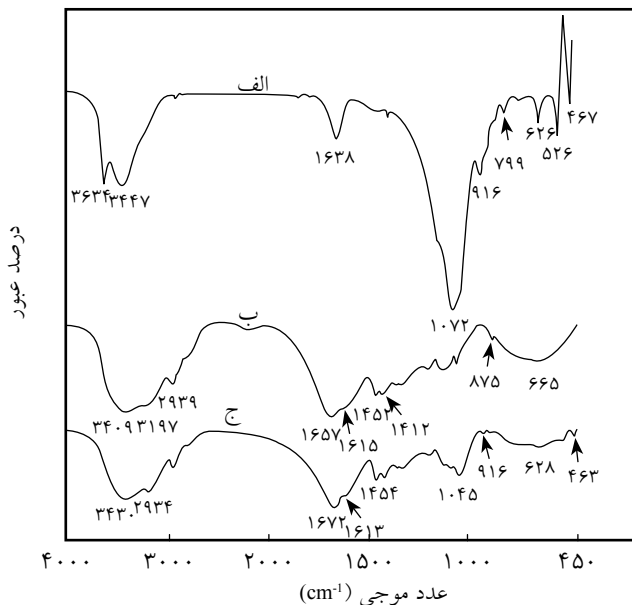
اثر غلظت و درصد حذف یون فلزی کادمیم بر مقدار جذب

محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ppm از نمک کادمیم نیترات در pH بهینه ۶ تهیه شد. سپس، ۰/۰۵ g از جاذب‌های با مقادیر مختلف خاک به محلول‌های مزبور افزوده شد. پس از گذشت ۶۰ min، محلول‌های حاوی جاذب صاف شده و مقدار یون کادمیم موجود به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. برای تعیین درصد حذف (RE%) کادمیم از محلول‌های حاوی یون فلزی کادمیم به وسیله نمونه‌های سنتز شده از معادله (۴) استفاده شد:

$$RE\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

بررسی اثر مقدار خاکرس بر جذب یون فلزی کادمیم

محلول‌هایی با غلظت ۱۵۰ ppm از نمک کادمیم نیترات در pH=۶ تهیه شد و ۰/۰۵ g از جاذب‌های با مقادیر مختلف خاک به ۱۰۰ mL



شکل ۱- طیف های زیرقرمز: (الف) خاک مونت موریلونیت، (ب) هیدروژل پایه و (ج) نانوکامپوزیت شامل ۰/۵ g خاک.

اسیدی است. پیک در 1615 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی نامتقارن آنیون کربوکسیلات است. همچنین، پیک ظاهر شده در ناحیه 1452 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه کربوکسیلات است.

طیف (ج) نمایانگر کامپوزیت سنتز شده با پایه طبیعی کلاژن به همراه مونومرهای آکریل آمید، مالئیک انیدرید و نانوذرات خاک رس مونت موریلونیت است. پیک ظاهر شده در 3430 cm^{-1} ارتعاش کششی OH- کلاژن و OH- گروه کربوکسیل را بازگو می کند. پیک ظاهر شده در ناحیه 1672 cm^{-1} ارتعاش های کششی گروه کربونیل آمیدی و گروه کربوکسیل اسیدی را نشان می دهد.

پیک 1613 cm^{-1} دال بر ارتعاش کششی نامتقارن آنیون کربوکسیلات است. همچنین، پیکی در ناحیه 1454 cm^{-1} ظاهر شده است که مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه کربوکسیلات است. حذف پیک های نواحی 3634 و 3447 cm^{-1} که در طیف نانوذرات خاک مشاهده می شود و نیز جابه جایی و تضعیف پیک ارتعاش کششی Si-O از ناحیه 1072 cm^{-1} به 1045 cm^{-1} و جابه جایی و تضعیف پیک های M-O ثابت می کنند که برهم کنش شیمیایی بین گروه های Si-O و OH- نانوذرات خاک و گروه های عاملی مونومرها و کلاژن رخ داده است.

پراش پرتو X

شکل ۲ الگوی پراش پرتو X نمونه خاک و نمونه های نانوکامپوزیتی را نشان می دهد. در نمودار (الف) پیک نشان داده شده در 2θ برابر $7/8$ مربوط به خاک است که این پیک در طیف های ب و ج (مربوط به

محلول تهیه شده همراه با همزدن افزوده شد. پس از ۶۰ min، محلول های حاوی جاذب صاف شده و مقدار غلظت باقی مانده یون فلزی به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

اثر زمان بر حذف یون فلزی

محلول هایی با غلظت ۱۰۰ ppm از نمک کادمیم نیترات در $\text{pH}=6$ تهیه شد. ۰/۰۵ g از جاذب های با مقادیر مختلف خاک به ۱۰۰ mL محلول تهیه شده افزوده و در فواصل زمانی مشخص به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت زیاد همزده شد. سپس، مقدار غلظت باقی مانده یون فلزی به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

بررسی سرعت جذب یون فلزی

برای مطالعه سرعت جذب یون فلزی محلول هایی با غلظت ۱۰۰ ppm از نمک کادمیم نیترات در $\text{pH}=6$ تهیه شد. ۰/۰۵ g از جاذب های با مقادیر مختلف خاک به ۱۰۰ mL محلول تهیه شده افزوده و در بازه زمانی ۰ تا ۶۰ min به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت زیاد همزده شد. سپس، مقدار غلظت باقی مانده یون فلزی به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

طیف سنجی زیرقرمز

شکل ۱- الف طیف FTIR مربوط به خاک مونت موریلونیت است. پیک های موجود در اعداد موجی 3634 و 3447 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش های کششی گروه OH- شبکه هیدروکسیل و گروه OH- آب موجود در ساختار خاک است.

پیک های مشاهده شده در اعداد موجی 1072 و 1638 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه Si-O و ارتعاش خمشی گروه OH- است. پیک ارتعاش کششی Al-O در عدد موجی 799 cm^{-1} ظاهر شده است. سایر پیک ها از ۹۱۶ تا 67 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های کششی M-O های مختلف است (M نشانگر فلزهای چندظرفیتی است).

شکل ۱، طیف (ب) پیک های هیدروژل حاصل از مونومرهای آکریل آمید و مالئیک انیدرید را به همراه پایه طبیعی کلاژن نشان می دهد. پیک ناحیه 3409 cm^{-1} بیان کننده ارتعاش کششی OH- کلاژن و OH- گروه کربوکسیل است. پیک ظاهر شده در ناحیه 1675 cm^{-1} نشانگر ارتعاش های کششی گروه کربونیل آمیدی و گروه کربوکسیل

مرحله ۲۸/۸۸ درصد از نمونه نانوکامپوزیت تخریب شده است. در مرحله چهارم ۳۸/۷۷ درصد، از نمونه نانوکامپوزیت تخریب می‌شود. آخرین دمای تجزیه‌شدن در ۶۰۰°C اتفاق می‌افتد.

در نمونه حاوی ۰/۷ g خاک و نمونه بدون خاک نیز ۴ مرحله تجزیه‌شدن نمونه‌ها نشان داده شده است. شروع دمای تخریب برای نمونه شامل ۰/۷ g خاک و نمونه بدون خاک به ترتیب ۱۷۵°C و ۱۵۰°C است. آخرین دمای تجزیه‌شدن نیز برای نمونه شامل ۰/۷ g خاک و نمونه فاقد خاک به ترتیب ۶۲۰°C و ۵۹۰°C است. افزایش دمای تخریب نشان‌دهنده تهیه نانوکامپوزیت و افزایش استحکام نمونه با افزایش مقدار خاک است. افزایش خاکستر باقی‌مانده در نمونه شامل ۰/۷ g خاک به روشنی وجود خاک را در نانوکامپوزیت نشان می‌دهد.

خواص تورمی نمونه‌ها

مقدار تورم تعادلی نمونه‌های سنتز شده در جدول ۱ آمده است. با افزایش مقدار خاک‌رَس به مقدار ۰/۱۰ g در نانوکامپوزیت مقدار جذب آب افزایش می‌یابد. این موضوع به دلیل وجود گروه‌های عاملی مثبت و منفی زیاد در سطح خاک مونت‌موریلونیت است. افزایش اختلاف فشار اسمزی فاز ژلی نسبت به فاز آبی سبب افزایش جذب آب می‌شود. همچنین، با افزایش بیشتر مقدار خاک‌رَس در نانوکامپوزیت، چگالی اتصالات عرضی در شبکه افزایش و مقدار جذب آب کاهش می‌یابد.

سازوکار جذب آب و یون کادمیم به وسیله نانوکامپوزیت هیدروژلی تا حدی متفاوت است. آب بر اساس اختلاف فشار اسمزی به داخل هیدروژل نفوذ می‌کند. افزایش مقدار اتصال‌دهنده عرضی (از جمله خاک) منجر به کاهش تورم در آب می‌شود. درحالی‌که یون کادمیم جذب سطحی شده و بنابراین افزایش گروه‌هایی که قابلیت کی‌لیت‌کنندگی داشته باشند، نظیر کربوکسیلات و سیلیکات، جذب را افزایش می‌دهد.

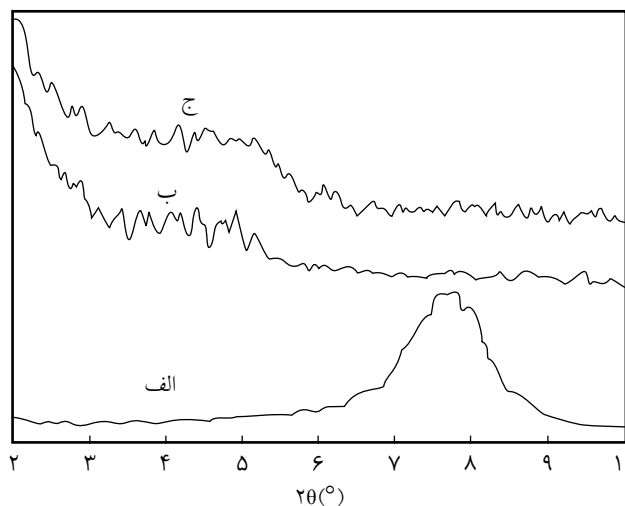
محتوای ژل نمونه‌ها

با توجه به جدول ۱، با افزایش مقدار خاک‌رَس در نمونه‌ها محتوای

جدول ۱- مقدار تورم تعادلی و محتوای ژل نمونه‌ها.

نمونه *				
N5	N4	N3	N2	N1
۱۱۹	۱۳۸	۱۵۸	۱۸۲	۱۱۲
مقدار تورم تعادلی (g/g)				
۶۸	۸۲	۷۰	۶۳	۶۰
محتوای ژل (%)				

* N1 نمونه فاقد خاک و N2، N3، N4 و N5 به ترتیب نمونه‌های شامل ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ g خاک است.

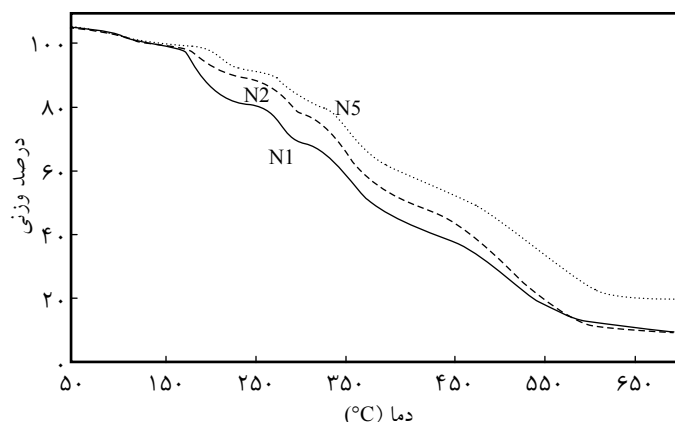


شکل ۲- الگوی XRD: خاک مونت‌موریلونیت و نانوکامپوزیت‌های دارای خاک مونت‌موریلونیت به مقدار (ب) ۰/۱۰ g و (ج) ۰/۷۰ g.

الگوی XRD نمونه‌های نانوکامپوزیتی از بین رفته است. این مسئله نشان‌دهنده قرارگیری زنجیرهای پلیمر بین لایه‌های سیلیکاتی خاک و فاصله گرفتن و پراکنده شدن این لایه‌ها در ماتریس پلیمر است.

بررسی پایداری گرمایی به روش تجزیه گرما وزنی

بر اساس شکل ۳ در نمونه شامل ۰/۱ g خاک، دمای مرحله اول تخریب نانوکامپوزیت ۱۶۲°C است که تا دمای ۲۱۵°C ادامه دارد. در این مرحله، ۱۵/۹۸ درصد از نمونه نانوکامپوزیت تخریب می‌شود. مرحله دوم تخریب از دمای ۲۱۵°C شروع و تا دمای ۲۸۳°C ادامه می‌یابد. در این مرحله، ۱۲/۵۲ درصد از نمونه نانوکامپوزیت تخریب می‌شود. مرحله سوم از دمای ۲۸۳°C تا ۴۱۳°C است که در این



شکل ۳- بررسی پایداری گرمایی به روش تجزیه گرما وزنی نمونه‌های N1، N2 و N5 (به ترتیب شامل ۰/۱۰، ۰/۳ و ۰/۷۰ g خاک مونت‌موریلونیت).

جدول ۲- اثر غلظت بر درصد حذف (RE%) یون فلزی کادمیم به وسیله نمونه‌های N1، N2، N3، N4 و N5.

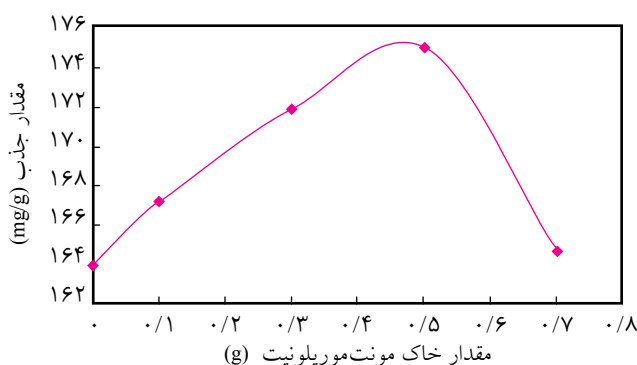
درصد حذف					غلظت (ppm)
N5	N4	N3	N2	N1	
۵۰	۵۱/۶۱	۴۹/۴۶	۴۸/۵۹	۴۷/۰۴	۱۰۰
۵۴/۷۵	۵۹/۴۰	۵۰/۲۹	۴۸/۶۹	۴۷/۲۷	۱۵۰
۵۴/۸۹	۵۸/۳۴	۵۷	۵۵/۷۳	۵۴/۶۳	۲۰۰

کربوکسیلات به کربوکسیل تبدیل می‌شوند، بنابراین جذب فلز از راه جاذبه الکتروستاتیک بین گروه‌های دارای بار منفی پلیمر و یون فلزی یا از راه تشکیل کمپلکس، کاهش می‌یابد.

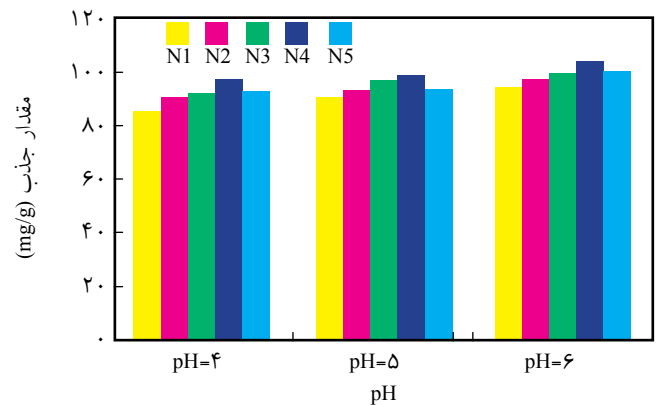
اثر غلظت بر جذب یون فلزی کادمیم

با توجه به شکل ۵، با افزایش غلظت یون فلزی مقدار جذب در هر یک از نمونه‌ها افزایش می‌یابد. این موضوع به سبب وجود گروه‌های شیمیایی آمیدی و کربوکسیل و قابلیت آنها در جذب یون فلزی کادمیم در زنجیره‌های پلیمری هیدروژل‌های تهیه شده است. همچنین، پس از آبکافت مونومر مالئیک انیدرید در فرایند سنتز هیدروژل، دو گروه کربوکسیل آزاد شده امکان تشکیل کی‌لیت با یون کادمیم را فراهم می‌کنند و سبب افزایش جذب این یون به وسیله نمونه‌های سنتزی می‌شوند.

همان‌طورکه در جدول ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت کادمیم علاوه بر مقدار جذب (Q)، درصد حذف (RE%) یون‌های کادمیم نیز بیشتر شده است. این مطلب نشان می‌دهد، تنها افزایش غلظت کادمیم باعث افزایش مقدار Q نشده، بلکه قابلیت هیدروژل در حذف بیشتر کادمیم عامل افزایش Q است.



شکل ۶- اثر مقدار نانوذرات خاک رس بر مقدار جذب یون فلزی کادمیم در غلظت ۱۵۰ ppm.



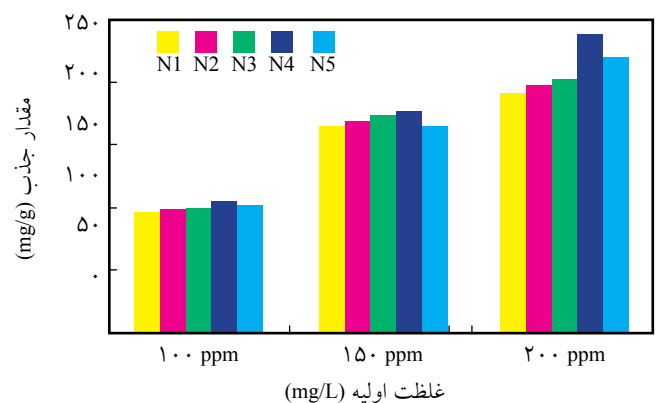
شکل ۴- اثر pH بر جذب یون فلزی کادمیم در نمونه‌های N1، N2، N3 و N4 و N5 (به ترتیب شامل ۰/۱۰، ۰/۳۰، ۰/۵۰، ۰/۷۰ g خاک مونت‌موریلونیت) در غلظت ۱۰۰ ppm.

ژل افزایش یافته است. خاک مونت‌موریلونیت قابلیت تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیره‌های در حال رشد پلیمر را دارد که منجر به وارد شدن مقدار بیشتر مولکول‌های واکنش‌دهنده به شبکه پلیمری و در نتیجه افزایش محتوای ژل می‌شود. در نانوکامپوزیت شامل ۰/۷۰ g خاک به دلیل وارد نشدن تمام این مقدار خاک به درون ماتریس پلیمر محتوای ژل کاهش می‌یابد. این اثر در مقدار جذب یون فلزی نیز مشاهده شده است.

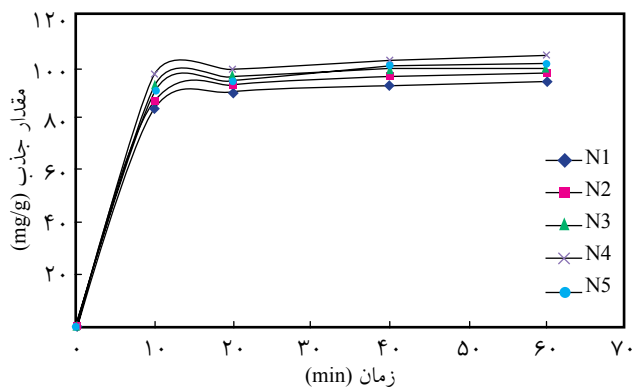
جذب یون فلزی کادمیم

اثر pH بر جذب

با توجه به شکل ۴، با افزایش pH مقدار جذب کادمیم افزایش می‌یابد. این موضوع به سبب وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلات بیشتر در pH=۶ است. در pHهای کمتر تعداد بیشتری از گروه‌های



شکل ۵- اثر غلظت بر جذب یون فلزی کادمیم در نمونه‌های N1، N2، N3، N4 و N5 (به ترتیب شامل ۰/۱۰، ۰/۳۰، ۰/۵۰، ۰/۷۰ g خاک مونت‌موریلونیت).

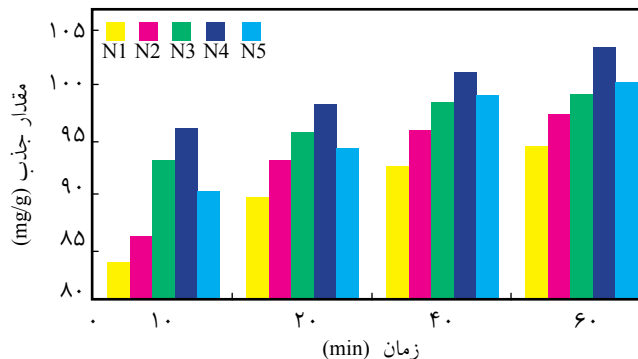


شکل ۸- نمودار سینتیک جذب یون فلزی کادمیم برای نمونه‌های N1، N2، N3، N4 و N5 (به ترتیب شامل ۰/۰۰، ۰/۱۰، ۰/۳۰، ۰/۵۰ و ۰/۷۰ g خاک مونت‌موریلونیت) در غلظت ۱۰۰ ppm.

با سرعت زیاد، مقدار غلظت باقی مانده از یون فلزی در فواصل زمانی ۱۰ تا ۶۰ min به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. با توجه به شکل ۷ با افزایش زمان قرارگرفتن نمونه‌ها در محلول مقدار جذب افزایش می‌یابد.

بررسی سرعت جذب یون فلزی به وسیله نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

شکل ۸ نمودار سینتیک جذب یون فلزی برای نمونه‌های N1، N2، N3، N4 و N5 را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار جذب در ۱۰ دقیقه اولیه حاصل می‌شود (تقریباً بیشتر از ۸۸٪ مقدار جذب نهایی). با توجه به این شکل همه نمونه‌ها شیب جذب تقریباً مشابهی دارند. با مقایسه مقدار جذب یون فلزی کادمیم به وسیله



شکل ۷- اثر زمان بر مقدار جذب یون فلزی کادمیم نمونه‌های N1، N2، N3، N4 و N5 (به ترتیب شامل ۰/۰۰، ۰/۱۰، ۰/۳۰، ۰/۵۰ و ۰/۷۰ g خاک‌رس مونت‌موریلونیت) در غلظت ۱۰۰ ppm.

اثر مقدار خاک و زمان بر جذب یون فلزی

با افزایش مقدار خاک‌رس در نانوکامپوزیت مقدار جذب یون فلزی کادمیم افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۶ بیشینه جذب در مقدار ۰/۵ g از خاک حاصل می‌شود. این مسئله به دلیل وجود گروه‌های عاملی مثبت و منفی زیاد در سطح خاک مونت‌موریلونیت و نیز امکان تشکیل کی‌لیت به وسیله گروه‌های سطحی خاک از جمله سیلیکات با یون کادمیم است.

با افزایش بیشتر مقدار خاک‌رس مونت‌موریلونیت در نانوکامپوزیت مقدار جذب یون فلزی کاهش می‌یابد. این احتمال وجود دارد که کاهش جذب به سبب افزایش چگالی اتصالات عرضی در شبکه پلیمر یا ناشی از وارد نشدن تمام مقدار خاک داخل شبکه هیدروژل باشد. همچنین، پس از قرارگرفتن نمونه‌های جاذب در محلولی از یون فلزی کادمیم با غلظت ۱۰۰ ppm و استفاده از همزن مغناطیسی

جدول ۳- مقایسه نتایج سایر پژوهشگران با بررسی حاضر برای جذب یون کادمیم.

مرجع	جاذب	مقدار جذب (mg/g)	شرایط بهینه جذب
[۷]	هیدروژلی شامل مونومرهای آکریلیک اسید و گلیسیدیل متاکریلات به همراه پایه طبیعی کیتوسان	حدود ۱۳۰	۰/۱ g جاذب، غلظت* ۳۰۰ ppm، پس از ۲۴ h
[۸]	کامپوزیت هیدروژلی بر پایه خاک بنتونیت به همراه مونومر آکریلیک اسید	۶۷/۶۸	۰/۰۲ g جاذب، غلظت* ۱۰۰ ppm، پس از ۱۸۰ min
[۹]	کامپوزیت هیدروژلی بر پایه خاک مونت‌موریلونیت به همراه مونومرهای آکریل آمید و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید	۱۴۳/۸۸	۰/۰۵ g جاذب، غلظت* ۴۵۰ ppm، پس از ۲۴ h
کار حاضر	نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی بر پایه مونومرهای آکریل آمید و مائیک‌انیدرید و خاک‌رس مونت‌موریلونیت	۲۳۷	۰/۰۵ g جاذب، غلظت* ۲۰۰ ppm، پس از ۶۰ min

* غلظت اولیه یون فلزی کادمیم.

افزایش تورم تعادلی و افزایش مقدار جذب یون فلزی کادمیم در نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی نسبت به هیدروژل پایه می‌شود. با افزایش بیشتر مقدار خاک‌رس در نانوکامپوزیت‌ها چگالی اتصالات عرضی در شبکه افزایش و مقدار جذب آب و نیز محلول‌های حاوی یون فلزی کاهش می‌یابد. باتوجه به مقدار زیاد جذب یون کادمیم به وسیله نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی سنتز شده می‌توان از این مواد برای کاهش غلظت این فلز سمی از پساب‌های آلوده استفاده کرد. با توجه به نتایجی که توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است، جذب کادمیم به وسیله نمونه سنتز شده در این پژوهش به مقدار بیشتر و در زمان بسیار کوتاه‌تری انجام شده است.

مراجع

1. Yu C., Yun-fei L., Huan-lin T., and Hui-min T., Study of Carboxymethyl Chitosan based Polyampholyte Superabsorbent Polymer, I. Optimization of Synthesis Conditions and pH Sensitive Property Study of Carboxymethyl Chitosan-g-Poly(acrylic acid-co-dimethyldiallylammonium Chloride) Superabsorbent Polymer, *Carbohydr. Polym.*, **81**, 365-371, 2010.
2. Kabiri K. and Zohuriaan-Mehr M.J., Porous Superabsorbent Hydrogel Composites: Synthesis, Morphology and Swelling Rate, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 653-661, 2004.
3. Kabiri K., Omidian H., and Zohuriaan-Mehr M.J., Doroudiani S., Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review. *Polym. Compos.*, **32**, 277-289, 2011.
4. You J.O. and Auguste D.T., Conductive, Physiologically Responsive Hydrogels, *Langmuir*, **26**, 4607-4612, 2010.
5. Bagheri Marandi G., Mahdavinia G.R., and Ghafary S., Collagen-g-Poly(sodium acrylate-co-acrylamide)/Sodium Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposites: Synthesis and Swelling Behavior, *J. Polym. Res.*, **18**, 1487-1499, 2011.
6. Bagheri Marandi G. and Baharlouei M., Synthesis of Hydrogel Nanocomposites of Acrylamide-Itaconic Acid Using Laponite and Study of Crystal Violet Dye Adsorption, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 505-514, 2012.
7. Paulino A.T., Belfiore L.A., Kubota L.T., Muniz E.C., and Tambourgi E.B., Efficiency of Hydrogels Based on Natural Polysaccharides in the Removal of Cd²⁺ Ions from Aqueous Solutions, *Chem. Eng. J.*, **168**, 68-76, 2011.
8. Bulut Y., Akcay G., Elma D., and Serhatl E., Synthesis of Clay-Based Superabsorbent Composite and Its Sorption Capability, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 717-723, 2009.
9. Hassine K., Durmus A., and Kasgoz A., Enhanced Swelling and Adsorption Properties of AAm-AMPSNa/Clay Hydrogel Nanocomposites for Heavy Metal Ion Removal, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 213-220, 2008.
10. Zhou L. and Mitomo H., Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution onto Chitosan Entrapped CM-Cellulose Hydrogels Synthesized by Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1388-1395, 2008.
11. Paulino A.T., Guilherme M.R., Reis A.V., Campese G.M., Muniz E.C., and Nozaki J., Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Media Using Superabsorbent Hydrogel Supported on Modified Polysaccharide, *J. Colloid Interface Sci.*, **301**, 55-62, 2006.
12. Li S., Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution by Sorption into Semi Interpenetrated Networks Hydrogels Constituted of Poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and Amylase, *Bioresour. Technol.*, **101**, 2197-2202, 2010.
13. Crini G., Kinetic and Equilibrium Studies on the Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption onto a Cyclodextrin Polymer, *Dyes Pigments.*, **77**, 415-426, 2008.
14. Nandi B.K., Goswami A., and Purkait M.K., Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 583-590, 2009.
15. Zheng Y. and Wang A., Removal of Heavy Metals Using Polyvinyl Alcohol Semi-IPN Poly(acrylic acid)/Tourmaline Composite

- Optimized with Response Surface Methodology, *Chem. Eng. J.*, **162**, 186-193, 2010.
16. Anirudhan T.S., Rijith S., and Tharun A.R., Adsorption Removal of Thorium(IV) from Aqueous Solutions Using Poly(methacrylic acid)-grafted Chitosan/Bentonite Composite Matrix: Process Design and Equilibrium Studies., *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **368**, 13-22, 2010.
17. Dalida M.L.P., Mariano A.F.V., Futralan C.M., Kan C.C., Tsai W.C., and Wan M.W., Adsorption Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions Using Non-crosslinked and Crosslinked Chitosan-coated Bentonite Beads, *Desalination*, **275**, 154-159, 2011.
18. Corama A., Mignardi S., and Ferrini V., Cadmium Removal from Single and Multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) Solutions by Sorption on Hydroxyapatite, *J. Colloid Interface Sci.*, **317**, 402-408, 2008.
19. Rofooe M.K. and Melardi M.R., *Principles of Industrial Water and Wastewater (In Persian)*, Mobtakeran, Tehran, 101-153, 1381.
20. Kołodyn' ska D., Application of Strongly Basic Anion Exchangers for Removal of Heavy Metal Ions in the Presence of Green Chelating Agent, *Chem. Eng. J.*, **168**, 994-1007, 2011.