



بررسی خواص حذفی جاذب کادمیوم دو ظرفیتی از محلول آبی با استفاده از ترپلیمرهای متخلخل

پلی (N-۲-متیل-۴-نیتروفنیل مالئیمید-مالئیک انیدرید-متیل متاکریلات)

زهره پنهانور^۱، فریبرز اتابکی^۱، محمد دیناری^۲

^۱ دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان / دانشکده علوم کاربردی

^۲ دانشگاه صنعتی اصفهان / دانشکده شیمی

*zpahnavar@gmail.com

چکیده

دنیای ما در معرض بحران آب سالم و کمبود آب شیرین قرار دارد. فلزات سنگین، به ویژه گونه های کادمیوم، آلاینده های سمی زیست محیطی مهمی بوده و سلامتی انسان و محیط زیست را تهدید می کنند. در همین راستا، تلاش برای حذف فلزات سنگین از آب های آلوده، بخش عظیمی از تحقیقات را در سراسر جهان به خود اختصاص داده می دهد. بر این اساس، ترپلیمرهای متخلخل پلی (N-۲-متیل-۴-نیتروفنیل مالئیمید-مالئیک انیدرید-متیل متاکریلات) سنتز شدند و از آن ها برای حذف کادمیوم (II) از محلول آبی استفاده گردید. این ترپلیمرها در نسبت های مولی متفاوت از مونومرهای در دسترس تهیه شدند. بیشترین میزان حذف کادمیوم بوسیله ترپلیمرها در pH 7.0 ملاحظه شد. ترپلیمر ۱ به عنوان جاذب بهینه برای بررسی های بیشتر جذبی انتخاب گردید. چهار نوع فرم غیرخطی از معادلات سینتیکی و ایزوترمی برای تفسیر داده های تجربی بدست آمده استفاده شد. حداکثر جذب لانگمویر محاسبه شده کادمیوم برابر با ۷۷/۵۶ میلی گرم بر گرم بود. با توجه به نتایج به دست آمده در پژوهش حاضر، می توان نتیجه گرفت که این ترپلیمر می تواند به عنوان یک جاذب موثر و اقتصادی برای از بین بردن کادمیوم دو ظرفیتی از آب به روش جذب استفاده شود.

کلید واژگان: پلی (متیل متاکریلات)، ترپلیمر، جذب کادمیوم (II)، مدل سازی سینتیکی و ایزوترمی، مدل سازی غیرخطی.

۱- مقدمه

آلودگی محیط زیست، بیش از اندازه به چرخه تغذیه و تنفس موجودات به ویژه انسان وارد آب شده است. این مسأله می تواند ناشی از منابع طبیعی عناصر فلزی یا فعالیت های انسانی باشد. در سال های اخیر توجه بیشتری به مضرات فلزات سنگین مانند جیوه (II)، سرب (II)، مس (II)، کادمیوم (II)، کروم (VI) موجود در پسماندهای صنعتی و آبی شده است [۱]. کادمیوم یکی از خطرناک ترین فلزاتی است که وجود آن در آب، مواد غذایی و محیط زیست به عنوان عامل سمی خطرناک برای زندگی، مورد توجه محققان قرار گرفته است [۲]. بر اساس گزارش های آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (USEPA)، حداکثر غلظت مجاز برای یون کادمیوم در آب آشامیدنی برابر با ۰/۰۰۵ میلی گرم در لیتر است که با توجه به تأثیرات آن بر سلامتی انسان مشخص شده است [۳]. از میان روشهای مرسوم حذف فلزات، فرایند جذب سطحی به دلیل مقرون به صرفه بودن، توانایی احیای جاذب و فلزات، فرآیند ساده و پر سرعت و عدم تولید لجن، بسیار جذاب و مورد توجه بوده است [۴].

جاذب های سنتز شده متفاوتی مانند چارچوب های آلی کووالانسی (COF)، کربن فعال، گرافن اکسید، مواد متخلخل معدنی بر پایه آلومینا و سیلیس، هیدروکسیدهای دو لایه (LDHs)، مواد پلیمری کامپوزیت (CPMs) یا جاذب های مبتنی بر پلیمر و غیره [۵-۸]. از میان گروه های فوق، CPMs به دلیل ویژگی های قابل توجه از جمله مواد اولیه در دسترس تجاری و مقرون به صرفه، تنوع در مونومرهای ساختاری، ساختار متخلخل پلیمری آن ها با تعداد زیادی از گروه های واکنش پذیر، پایداری خوب و شبکه



های عاملدار نامحلول، گزینه مناسبی برای بهبود کیفیت آب هستند. در همین راستا مطالعات زیادی در زمینه تهیه نانوکامپوزیت های پلی (متیل متاکریلات) (PMMA) انجام شده است که به دلیل داشتن گروه های عاملی فعال کربونیل و متوکسی و توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش های π ، به عنوان جاذبی مطلوب به منظور از بین بردن فلزات سنگین در نظر گرفته شده است [۵].

در این مقاله، به منظور ارزیابی قابلیت جذب جاذب های پلیمری خالص، ترپلیمرهای شامل مونومرهای (N-۲-متیل-۴-نیتروفنیل مالئیمید (MI)، مالئیک انیدرید (MAH)، متیل متاکریلات (MMA) از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد که روش بسیار ساده و کم هزینه است سنتز شد. سپس، بر روی کاربردهای این جاذب های مبتنی بر MMA در جذب آلایندہ کادمیوم (II) از آب تمرکز کردیم. ترپلیمرهای به دست آمده پتانسیل کافی برای حذف جاذب کاتیونهای کادمیوم دو ظرفیتی از محیط های آبی را به دلیل حضور گروه های شیمیایی فعال مانند $C=O$ ، $-NO_2$ و $-OCH_3$ در ماتریس های پلیمری خود نشان دادند. مکانیسم جذب کادمیوم (II)، نقش ساختار ترپلیمرها بر جذب، تأثیر نسبت های مولی مونومرها در میزان جذب و تأثیر پارامترهای اصلی جذب از جمله pH، زمان تماس، میزان و غلظت فلزات به طور دقیق بررسی شد. همچنین داده های تجربی توسط سه مدل جنبشی جذب تجزیه و تحلیل شده است.

۲- بخش تجربی

در ابتدا، جامد کرم رنگ MI با توجه به روش گزارش شده در پژوهش قبلی، به آسانی سنتز شد [۹]. ترپلیمرهای دارای مقادیر مولی مختلف مونومرهای MMA، MAH و MI در اتیل استات به عنوان حلال و در دمای $90^{\circ}C$ به مدت ۱۲ ساعت رفلکس و در حضور ۱ درصد وزنی از BPO به عنوان آغازگر رادیکالی ساخته شدند. محلول به دست آمده با استفاده از متانول اضافی به عنوان ضد حلال در دمای اتاق (RT) رسوب داده شد. سپس رسوب به دست آمده ۳ بار با تولوئن شستشو داده شد تا مونومرها و هموپلیمرهای باقیمانده از بین بروند. رسوب جامد رنگی به دست آمده به مدت ۱ روز در دمای $40-50^{\circ}C$ خشک می شود. نسبت های مولی MMA، MAH و MI در ترپلیمرهای سنتز شده به ترتیب ۲۴:۵۶:۲۰ (با عنوان Terpolymer 1)، ۴۰:۴۰:۲۰ (با عنوان Terpolymer 2) و ۲۴:۵۶:۲۰ (با عنوان Terpolymer 3) انتخاب و ذکر شده است. همانطور که در کار قبلی ما گزارش شده است، میزان مونومرهای واکنشی با استفاده از تیتراسیون و آنالیز CHN برای ترپلیمرهای سنتز شده تعیین و با کار قبلی تطبیق داده شد [۱۰]. همچنین به کمک آنالیزهایی نظیر FT-IR، TGA، EDX و FE-SEM ساختار ترپلیمرها تأیید شد.

رفتار جذبی کاتیونهای کادمیوم (II) بر روی ترپلیمرها با آزمایش جذب دسته ای با ۱۵ میلی لیتر محلول های کادمیوم (II) مورد بررسی قرار گرفت. محلول آبی کادمیوم با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر با انحلال نمک نیترات کادمیوم در آب دیونیزه به عنوان محلول شاهد تهیه شد. محلول شاهد با آب دیونیزه به منظور تهیه محلول های با غلظت های مختلف مورد نظر رقیق گردید. علاوه بر این، قبل از افزودن جاذب ها، pH محلول های آبی با استفاده از محلول ۰/۰۱ مولار HCl یا ۰/۰۱ مولار NaOH بین مقادیر ۱ تا ۱۲ تنظیم شد. برای مطالعات ایزوترم های تعادل، به ۱۵ میلی لیتر از محلول های کادمیوم (II) با غلظت های اولیه بین ۰/۲ تا ۶۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰ میلی گرم جاذب اضافه شد و به مدت ۵ ساعت (در ۱۸۰ دور در دقیقه و RT) تکان داده شد. پس از آن، جاذب ها با سانتریفیوژ (۶۰۰۰ دور در دقیقه) جدا شده و غلظت فلز با استفاده از اسپکتوفتومتر جذب اتمی شعله (FAAS) تجزیه و تحلیل شد.

جهت تعیین میزان درصد حذف کادمیوم (II) و ظرفیت های جذب کاتیون های کادمیوم (II) بر روی واحد سطح جاذب در تعادل (Q_e , $mg\ g^{-1}$) و همچنین در هر زمان (Q_t , $mg\ g^{-1}$) از معادله های (۱) تا (۳) استفاده شد.



$$\% \text{Removal} = (C_i - C_e) / C_i \times 100 \quad (1)$$

$$Q_e = (C_i - C_e) \times V/W \quad (2)$$

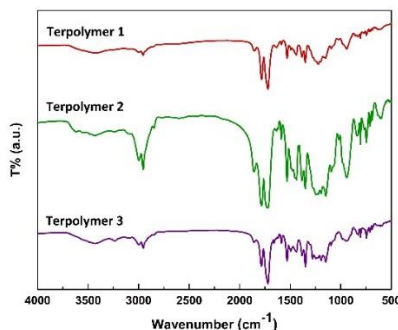
$$Q_t = (C_i - C_t) \times V/W \quad (3)$$

که در این روابط، C_i و C_e به ترتیب، غلظت اولیه کادمیوم در محلول و غلظت تعادلی کادمیوم در هر زمان در محلول، V حجم محلول (L)، W جرم جاذب (g) و R بازده حذف یون کادمیوم است.

مطالعات سینتیکی نیز در pH بهینه با افزودن ۰/۰۱ گرم جاذب به ۱۵ میلی لیتر از محلول ۴۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم (II) انجام شد. سپس، پس از تکان دادن (در ۱۸۰ دور در دقیقه و RT) در فواصل زمانی مشخص خارج شدند و جاذب جامد توسط سانتریفیوژ در ۶۰۰۰ دور در دقیقه جدا شد، و غلظت باقی مانده کادمیوم توسط FAAS تجزیه و تحلیل شد.

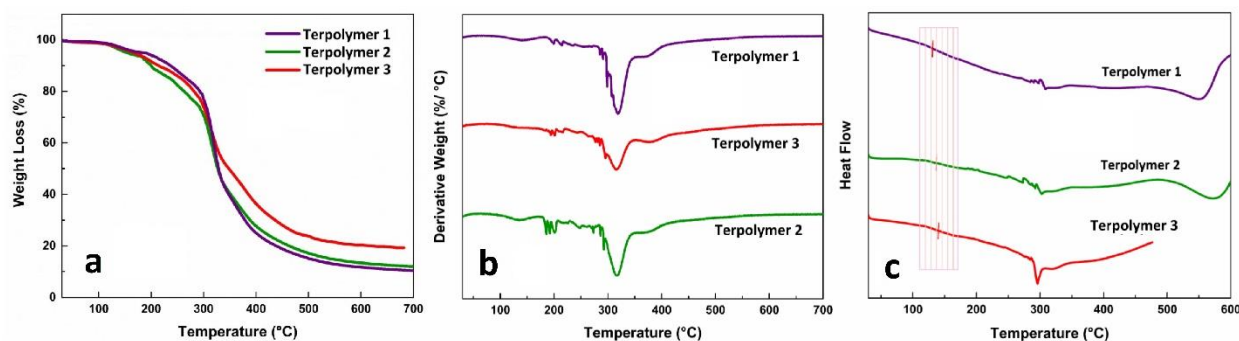
۳- نتایج و بحث

جهت شناسایی و تطبیق پیک های مشاهده شده برای ترپلیمرهای سنتز شده با سایر مقالات گزارش شده، طیف FT-IR گرفته شد که در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱. طیف FT-IR ترپلیمرهای سنتز شده.

خواص حرارتی پلیمرهای سنتز شده نیز با آنالیزهای حرارتی بررسی گردید که نشان از آن داشت که با افزایش میزان MAH پایداری حرارتی و دمای انتقال شیشه ای (T_g) پلیمرها افزایش یافت و در مجموع این ترپلیمرها پایداری حرارتی خوبی برای استفاده به عنوان جاذب داشته اند (شکل ۲).

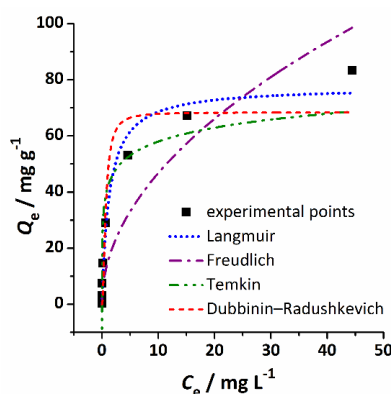


شکل ۲. نمودارهای (a) TGA، (b) DTG، (c) DSC ترپلیمرهای سنتز شده.

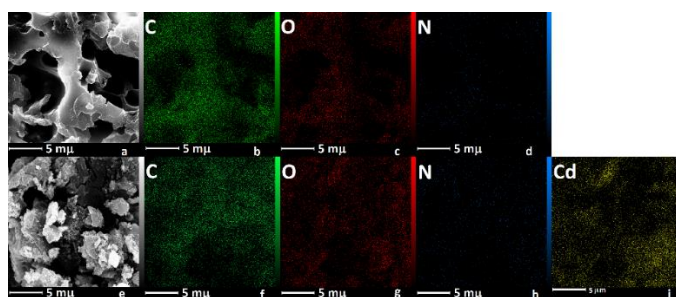


مورفولوژی ترپلیمرها نیز با تصاویر FE-SEM و EDX بررسی گردید. در هر سه ترپلیمر، ساختاری متخلخل به وضوح مشاهده می شود که می تواند در فرآیند استخراج و جذب نقش اساسی داشته باشد.

حداکثر جذب کادمیوم (II) توسط ترپلیمرها، در غلظت مشخصی در pH 7.0 مشاهده شد. یکی از ترپلیمرها (ترپلیمر ۱) برای بررسی های جذبی بیشتر انتخاب شد. چهار نوع فرم غیر خطی از معادلات سینتیکی و ایزوترم برای تفسیر داده های تجربی بدست آمده استفاده شد. با مقایسه مقادیر همبستگی غیرخطی، مشخص شد که داده های تعادلی برای ترپلیمر بهینه با مدل ایزوترم لانگمویر بهتر مطابقت دارد (شکل ۳). همچنین، حداکثر ظرفیت جذب نظری ($Q_{m,cal} / \text{mg g}^{-1}$) ترپلیمر ۱ برای جذب کادمیوم با توجه به مدل لانگمویر ۷۷/۵۶ میلی گرم بر گرم یافت شد. در نتیجه، انتظار می رود که جذب کادمیوم روی یک لایه اشباع شده از تعداد محدودی از بخش های مستقر بر روی سطح ترپلیمر و بدون هیچ گونه تعامل بین کاتیونهای کادمیوم (II) انجام شود. همچنین آنالیز نقشه برداری عنصری FE-SEM/EDX نشان می دهد که فرآیند جذب کادمیوم (II) در ترپلیمر ۱ یکدست است (شکل ۴).



شکل ۳. نقاط ایزوترم تعادلی و حالت های مختلف ایزوترم غیرخطی برای جذب (II) Cd توسط Terpolymer 1 در RT و pH بهینه ۷ با دوز جاذب ۰/۰۱ گرم.



شکل ۴. مثالی از یک تصویر (قلم بی نازنین ۱۰).

۴- نتیجه گیری

میزان جذب یون کادمیوم بدست آمده برای ترپلیمرهای سنتز شده در شرایط مختلف بررسی و ترپلیمر بهینه انتخاب شد. چهار نوع فرم غیر خطی از معادلات سینتیکی و ایزوترم برای تفسیر داده های تجربی بدست آمده استفاده شد. داده های سینتیکی برای جذب کادمیوم (II) تأیید کرد که هر دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بهترین مدل برای تفسیر مکانیسم جذب فلزات سنگین با توجه به مقادیر R^2 هستند. همچنین، مشاهده شد که زمان لازم برای رسیدن به تعادل برای ترپلیمر ۱ حدود ۴ ساعت است. حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر محاسبه شده برای ترپلیمر ۱ نسبت به جذب کاتیونهای کادمیوم (II) به ۷۷/۵۶ میلی گرم بر گرم بدست



آمد. نتایج پژوهش حاضر، نشان از آن دارد که این مواد پلیمری کامپوزیت متخلخل کاندید احتمالی مناسبی به عنوان جاذب مؤثر و اقتصادی برای حذف یون های کادمیوم دو ظرفیتی از محیط های آبی هستند.

مراجع

- [1] M. Saifuddin, P. Kumaran. (2005). Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal: *Electronic journal of Biotechnology*, 8, 43-53.
- [2] B. Alizadeh, M. Delnavaz, A. Shakeri. (2018). Removal of Cd (II) and phenol using novel cross-linked magnetic EDTA/chitosan/TiO₂ nanocomposite: *Carbohydrate polymers*, 181, 675-683.
- [3] D.V. Ramana, J.S. Yu, K. Seshaiiah. (2013). Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu (II) and Cd (II) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties: *Chemical Engineering Journal*, 223, 806-815.
- [4] P.M. Pakdel, S.J. Peighambaroust. (2018). A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment: *Journal of environmental management*, 217, 123-143.
- [5] G. Mohammadnezhad, M. Dinari, R. Soltani, Z. Bozorgmehr. (2015). Thermal and mechanical properties of novel nanocomposites from modified ordered mesoporous carbon FDU-15 and poly (methyl methacrylate): *Applied Surface Science*, 346, 182-188.
- [6] M. Boudinar, M. Adjdir, A. Bendraoua, M. Hadjel, C.K. Bendeddouche, R. Chellali, H. Benhaoua, H. Marita, P. Weidler. (2017). Solidification and stabilization of heavy metal recovered from hydrometallurgical industry waste in the MCM-41nanomaterial framework synthesized from raw Bentonite: *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 8, 268-272.
- [7] R. Soltani, A. Shahvar, M. Dinari, M. Saraji. (2018). Environmentally-friendly and ultrasonic-assisted preparation of two-dimensional ultrathin Ni/Co-NO₃ layered double hydroxide nanosheet for micro solid-phase extraction of phenolic acids from fruit juices: *Ultrasonics sonochemistry*, 40, 395-401.
- [8] R.R. Bhatt, B.A. Shah. (2015). Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid-formaldehyde-catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics: *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 414-426.
- [9] F. Atabaki, A. Abdolmalek, A. Barati. (2016). Free radical copolymerization of methyl methacrylate and N-2-methyl-4-nitro-phenylmaleimide: Improvement in the Tg of PMMA: *Colloid and Polymer Science*, 294, 455-462.
- [10] F. Atabaki, A. Shokrolahi, Z. Pahnavar. (2018). Methyl methacrylate based copolymers and terpolymers: Preparation, identification, and plasticizing capability for a poly (methyl methacrylate) used in aviation: *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 46603.