

Synthesis of Hydrogel Nanocomposites of Acrylamide-Itaconic Acid Using Laponite and Study of Crystal Violet Dye Adsorption

Gholam Bagheri Marandi* and Maryam Baharloui

Department of Chemistry, Islamic Azad University, Karaj Branch, Karaj, Iran

Received 19 December 2011, accepted 15 February 2012

ABSTRACT

The clay crosslinked hydrogel nanocomposites were synthesized by graft copolymerization of acrylamide and itaconic acid in the presence of different amounts of laponite using ammonium persulfate and N,N,N',N'-tetramethylethylene diamine (TEMED) as a free radical initiator and catalyst, respectively. The XRD patterns of nanocomposites showed that the clay layers are completely exfoliated and uniformly dispersed in polymeric matrix. The effect of laponite content on the equilibrium swelling and cationic dye uptake of crystal violet was investigated. It is observed that with increasing clay content in hydrogel composition, the water absorbency is increased. In the dye absorption studies, it was found that amount of dye uptake and removal efficiency increased with increasing laponite content. Also, the synthesized samples adsorb higher amount of crystal violet in higher concentrations of dye. Therefore, these nanocomposites could be used for removal of crystal violet dye from wastewater.

Key Words:

hydrogel,
nanocomposite,
laponite,
crystal violet,
dye adsorption

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: marandi@kiau.ac.ir

سنتز نانوکامپوزیت‌های هیدروژل آکریل آمید و ایتاکونیک اسید با استفاده از خاکرس لاپونیت و مطالعه جذب رنگ‌دانه بلور بنفش

غلام باقری مرندی*، مریم بهارلویی

کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، گروه شیمی

دریافت: ۹۰/۹/۲۸، پذیرش: ۹۰/۱۱/۲۶

چکیده

نانوکامپوزیت‌های هیدروژل شبکه‌ای شده با خاکرس از کولیمردن پیوندی آکریل آمید و ایتاکونیک اسید با استفاده از آغازگر آمونیم پرسولفات، کاتالیزور N',N',N,N -تترامتیل اتیلن‌دی‌آمین و مقادیر متفاوتی از خاکرس لاپونیت سنتز شدند. الگوی XRD نمونه‌های تهیه شده نشان می‌دهد، لایه‌های لاپونیت در نانوکامپوزیت‌ها کاملاً از یکدیگر فاصله گرفته و ساختار پراکنده‌ای از این لایه‌ها در ماتریس پلیمری ایجاد شده است. اثر مقدار لاپونیت بر تورم تعادلی و جذب رنگ‌دانه کاتیونی بلور بنفش بررسی و مشخص شد، با افزایش مقدار خاکرس در ساختار هیدروژل، تورم نمونه‌ها در آب مقطر بیشتر می‌شود. در مطالعه جذب رنگ‌دانه بلور بنفش به وسیله نانوکامپوزیت‌ها مشخص شد، با افزایش مقدار لاپونیت مقدار جذب و حذف بلور بنفش از محلول رنگ افزایش می‌یابد. همچنین، نمونه‌های سنتز شده قابلیت جذب بیشتری از بلور بنفش را در غلظت‌های بیشتر رنگ‌دانه نشان می‌دهند. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان از این نانوکامپوزیت‌ها در حذف رنگ‌دانه بلور بنفش از آب‌های آلوده استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی

هیدروژل،
نانوکامپوزیت،
لاپونیت،
بلور بنفش،
جذب رنگ‌دانه

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

marandi@kiau.ac.ir

مقدمه

کامپوزیت‌های هیدروژل، موادی آب‌دوست با استحکام گرمایی و مکانیکی بهبود یافته نسبت به هیدروژل‌های معمولی‌اند. این ترکیبات اغلب علاوه بر مواد آلی تشکیل‌دهنده زنجیرهای پلیمری شبکه خود، شامل مواد افزودنی مثل انواع خاک‌های رس هستند. برای تشکیل ساختار شبکه‌ای در کامپوزیت‌های مزبور همانند سایر هیدروژل‌ها از شبکه‌سازهای آلی استفاده می‌شود [۴-۱]. در نانوکامپوزیت‌های حاصل از انواع خاک‌های رس، ماتریس پلیمر حاوی حداقل یک فاز نانومتری دوبعدی از لایه‌های خاک رس است. در گروهی از این نانوکامپوزیت‌ها بر خلاف خاک رس اولیه، لایه‌های خاک‌رس کاملاً از یک‌دیگر جدا شده و در ماتریس پلیمر پخش می‌شوند [۵-۸]. یکنواختی و پیوستگی بیشتر از جمله نتایج ساختاری حاصل از تشکیل این نانوکامپوزیت‌هاست.

خواص عمومی هیدروژل‌ها شامل جذب مقادیر زیاد آب و محلول‌های آبی، قابلیت حفظ و رهایش آن [۹] به همراه خواص مکانیکی و گرمایی بهبود یافته، مدول زیاد و شفافیت در این نانوکامپوزیت‌ها سبب می‌شود تا در زمینه‌های متنوع از جمله کشاورزی، پزشکی و دارویی استفاده شوند. با توجه به تغییرات فیزیکی و شیمیایی حاصل از افزایش خاک‌های رس به شبکه پلیمری هیدروژل به نظر می‌رسد، کارکرد انواع خاک‌های رس در شبکه پلیمری بیش از اثر آنها فقط به عنوان یک پرکننده باشد.

قابلیت انواع خاک‌های رس برای جذب مواد مختلف منجر به افزایش کارایی نانوکامپوزیت‌های مزبور در زمینه‌هایی مثل جذب یون‌های فلزات سنگین [۱۱، ۱۰] و رنگ‌دانه‌های سنتزی [۱۶-۱۲] از محلول‌های آبی شده است. رنگ‌دانه‌های سنتزی استفاده شده در تهیه انواع رنگ‌ها از آلایندگی‌های مهم زیست‌محیطی هستند که از جمله در فاضلاب‌های خانگی و پساب‌های صنعتی یافت می‌شوند. این مواد بسیار سمی‌اند و زیست‌تخریب‌پذیری کمی دارند. انواع رنگ‌دانه‌های کاتیونی محلول در آب از راه فرایندهای مصنوعی و طبیعی به منابع زیست‌محیطی نظیر خاک‌های کشاورزی و سفره‌های آب زیرزمینی نفوذ می‌کنند و باعث آلودگی آنها می‌شوند. به دلیل استفاده گسترده از رنگ‌دانه‌های کاتیونی مثل بلوربنفش (CV) در فرایندهایی نظیر رنگ کردن کاغذ، رنگ‌رزی پنبه و پشم و تولید رنگ مو حجم تولید و مصرف و بنابراین آلاینده‌گی حاصل از آنها بسیار زیاد است.

لاپونیت از انواع خاک‌های رس اصلاح شده است. از جمله مهم‌ترین خواص این خاک‌رس گرانبوی کم حتی در مقادیر زیاد آن در محیط آبی، پایداری پراکنش حاصل و آسانی هم زدن آن

است [۱۷]. با اضافه شدن در آب، لاپونیت ذرات قرصی شکلی را با ضخامت حدود ۱ nm و قطر حدود ۲۵ nm تشکیل می‌دهد که دارای بارهای منفی قوی در سطح و بارهای مثبت ضعیفی در لبه‌های خود هستند، به طوری که دافعه بین بارهای منفی سطح این قرص‌ها سبب پایداری پراکنش حاصل می‌شود [۱۸]. خواص لاپونیت سبب شده است تا نانوکامپوزیت‌های هیدروژل آن بر پایه مونومرهای سنتزی نظیر آکریل آمید و N,N-دی‌متیل آکریل آمید [۱۹]، N-ایزوپروپیل آمید [۲۰] و آکرلیک اسید [۲۱] تهیه و به ویژه خواص مکانیکی و گرمایی نانوکامپوزیت‌های حاصل مطالعه شود. این مطالعات مشخص کرده است، قرص‌های لاپونیت می‌توانند به عنوان شبکه‌ساز در تشکیل نانوکامپوزیت‌های هیدروژل استفاده شوند. آغازگر آلی جذب شده بر سطح قرص‌های لاپونیت در واکنش با گروه‌های Si-OH خاک‌رس سبب فعال‌سازی و واکنش این گروه‌ها با مونومرهای اطراف قرص‌های لاپونیت می‌شود. از واکنش مونومرها با یک‌دیگر و تشکیل زنجیرهای پلیمری، امکان اتصال انتهای دیگر این زنجیرهای در حال رشد با قرص دیگری از لاپونیت به وجود می‌آید، در نتیجه امکان شبکه‌ای شدن پلیمر فراهم می‌شود. هم‌چنین بررسی‌های انجام شده مشخص می‌کند، تعداد اتصال‌های عرضی تشکیل شده به وسیله لاپونیت در شبکه نانوکامپوزیت‌های هیدروژل در مقایسه با شبکه‌سازهای آلی صدها برابر کمتر است [۲۲]. چگالی اتصال‌های عرضی کمتر در این مواد سبب افزایش انعطاف‌پذیری آنها و برخی خواص مکانیکی بهبود یافته در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های هیدروژل تهیه شده با شبکه‌سازهای آلی می‌شود.

ماهیت دقیق برهم‌کنش‌های بین سطح خاک‌رس لاپونیت و گروه‌های عاملی آلی مثل گروه‌های آمید و کربوکسیل مشخص نشده است. با وجود این، برهم‌کنش‌های یونی و هیدروژنی از انواع برهم‌کنش‌هایی است که برخی پژوهشگران به آن اشاره کرده‌اند [۲۳]. اتم‌های اکسیژن سطح قرص‌های لاپونیت می‌توانند با هیدروژن‌های آمیدی و کربوکسیل پیوند هیدروژنی تشکیل دهند. هم‌چنین، اتم‌های فلزی خاک‌رس قابلیت تشکیل کمپلکس را با اتم‌های اکسیژن گروه‌های آمیدی و کربوکسیل دارند.

با وجود بار منفی در سطح لایه‌های سیلیکاتی این خاک‌رس، امکان برهم‌کنش‌های قوی گروه‌های کاتیونی با لایه‌های مزبور فراهم می‌شود. این قابلیت سبب شده است تا نانوکامپوزیت‌های هیدروژل حاصل از لاپونیت در حذف رنگ‌دانه‌های کاتیونی آلی مثل بلوربنفش از محلول‌های آبی استفاده شوند [۱۶، ۲۳].

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های هیدروژل با استفاده از مونومرهای آکریل آمید و ایتاکونیک اسید و مقادیر متفاوتی از خاک‌رس لاپونیت در

نمود شبکه‌ساز آلی سنتز و قابلیت نمونه‌های حاصل برای جذب و حذف رنگ‌دانه بلوربنفش از محلول‌های رنگی مربوط مطالعه شده است.

آب مقطر به مدت ۴۸ h نگهداری شد. پس از این مدت، نمونه متورم به کیسه چای انتقال یافت. مقدار تورم نمونه بر اساس معادله (۱) اندازه‌گیری شد:

$$Q = (M_t - M_d) / M_d \quad (1)$$

M_t و M_d به ترتیب وزن هیدروژل خشک و متورم است.

اندازه‌گیری محتوای ژل هیدروژل‌ها

برای اندازه‌گیری محتوای ژل، قرصی از نمونه (۰/۰۵ g) 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 خشک شدن کامل در گرم‌خانه با دمای ۶۰°C به مدت ۵ h قرار گرفت. محتوای ژل نمونه (gel content, GC) از معادله (۲) محاسبه شد:

$$GC = [m_f / m_i] \times 100 \quad (2)$$

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

تهیه محلول رنگ‌دانه بلوربنفش

محلول مادر با غلظت ۱۰۰ mg/L از رنگ‌دانه بلوربنفش تهیه و سپس با رقیق کردن حجم مشخصی از آن غلظت مورد نیاز ساخته شد.

تعیین مقدار جذب، درصد حذف و ضریب تقسیم رنگ‌دانه

برای مطالعه جذب رنگ‌دانه بلوربنفش به وسیله نانوکامپوزیت‌ها، قرصی با وزن معین از نانوکامپوزیت به محلول رنگ انتقال یافت. در طول فرایند جذب و در فواصل زمانی مشخص مقدار کمی از محلول برداشته و غلظت آن با دستگاه طیف نوریسنج معین شد. مقدار رنگ‌دانه بلور بنفش جذب شده (q_e) به وسیله نانوکامپوزیت‌ها به کمک معادله (۳) معین شد:

$$q_e = [(C_0 - C_t) / m] \times V \quad (3)$$

در این معادله، m وزن نانوکامپوزیت خشک بر حسب g ، V حجم محلول رنگ بر حسب mL ، C_0 غلظت اولیه محلول رنگ بر حسب mg/mL و C_t غلظت در زمان به دست آمده از دستگاه طیف نوریسنج بر حسب mg/mL است.

کارایی برداشتن رنگ به وسیله جاذب با کمیت درصد حذف

تجربی

مواد

آکریل آمید، ایتاکونیک اسید، آمونیوم پرسولفات، $N^+N^+N^+N^+$ ، تترا متیل اتیلن دی‌آمین (TEMED) و بلوربنفش (CV) از شرکت Merck و خاک رس لاپونیت RD شامل پلی‌یون‌های سیلیکاتی $Na^+_{0.7}(Mg_{5.5}Li_{0.3})Si_8O_{20}(OH)_4^{0.7}$ از Southern Clay Products تهیه شد.

دستگاه‌ها

برای طیف‌سنجی زیرقرمز، دستگاه FTIR مدل Perkin Elmer Precisely-100، برای تعیین غلظت محلول‌های رنگ دستگاه طیف نوریسنج (UV-Vis) مدل Uvikon 92 و برای پراش پرتو X (XRD) پراش سنج Philips X'pert به کار گرفته شد.

روش‌ها

سنتر نانوکامپوزیت‌های هیدروژل

۲۷ mL آب مقطر، ۱/۷۴ g آکریل آمید و ۰/۲۶ g ایتاکونیک اسید به بالن دو دهانه ۲۵۰ mL منتقل شد و بالن روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. پس از گذشت زمان مناسب (حدود ۱۵ min) مقادیر متفاوتی از خاک رس لاپونیت (۱/۰۰، ۲/۰۰ و ۳/۰۰ g) به محلول اضافه و برای پراکنش کامل خاک رس مدت ۲۴ h به آن زمان داده شد. سپس، ۰/۰۵ g آمونیوم پرسولفات (در ۳ mL آب مقطر) و پس از گذشت زمان کوتاهی (حدود ۳ min) مقدار ۲۴ μL کاتالیزور TEMED به ظرف واکنش اضافه شد. پس از ۲ h، ظرف واکنش به حمام آب ۲۵°C انتقال یافت و به مدت ۴۸ h در این شرایط نگهداری شد. سپس، مخلوط واکنش به لوله آزمایش منتقل شد و در گرم‌خانه با دمای ۶۰°C برای تکمیل فرایند به مدت ۱۴-۱۰ روز باقی ماند. طی این مدت پس از گذشت زمان مناسب، کامپوزیت حاصل به قطعات قرص مانند تقریباً یکسان بریده شد و تا تکمیل زمان مورد نیاز مجدداً به گرم‌خانه انتقال یافت.

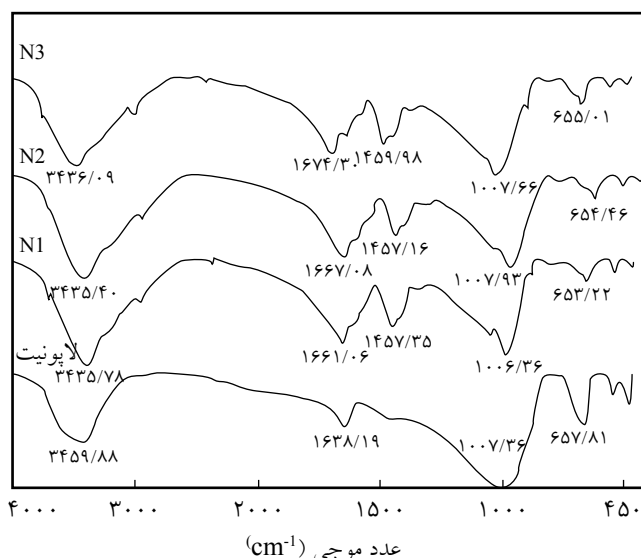
اندازه‌گیری مقدار جذب آب در نمونه‌ها

وزن مشخصی (یک قرص) از نانوکامپوزیت هیدروژل در ۵۰۰ mL

در سطح قرص های لاپونیت انجام می شود و واکنش رادیکال های حاصل با مونومرهای اطراف قرص های مزبور سبب اتصال اولیه این مونومرها به سطح خاک رس می شود. با رشد زنجیرهای پلیمری شیوه های متفاوتی برای مرحله پایانی پلیمرشدن امکان پذیر است که از جمله آنها اتصال انتهایی این زنجیرها با قرص دیگری از لاپونیت است. پیوندهای فیزیکی و شیمیایی حاصل از گروه های آمیدی و کربوکسیل در زنجیرهای پلیمری با گروه های سطحی خاک امکان تشکیل ساختار شبکه ای را برای هیدروژل فراهم می کند.

شکل ۱ طیف های زیرقرمز خاک رس لاپونیت و نمونه های کامپوزیتی (N1، N2، N3) به ترتیب شامل ۱/۰۰، ۲/۰۰، و ۳/۰۰ g لاپونیت) را نشان می دهد. در طیف مربوط به لاپونیت پیک های موجود در ۳۴۶۰ و ۱۶۳۸ cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی گروه OH خاک رس است. در این طیف ارتعاش کششی و خمشی گروه Si-O به شکل پیک های قوی به ترتیب در ۱۰۰۷ و ۶۵۸ cm^{-1} ظاهر شده اند. در طیف نانوکامپوزیت ها ارتعاش کششی گروه های کربونیل از کربوکسیل و کربوکسامید در نواحی ۱۶۶۱ تا ۱۶۷۴ cm^{-1} ظاهر شده است.

ارتعاش کششی متقارن گروه کربوکسیلات در زنجیرهای پلیمری را نیز می توان در نواحی ۱۴۵۷ تا ۱۴۶۰ cm^{-1} مشاهده کرد. ارتعاش کششی گروه Si-O نمونه های کامپوزیتی با کاهش شدت نسبت به پیک متناظر در خاک رس در نواحی ۱۰۰۶ تا ۱۰۰۸ cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین، ارتعاش های خمشی این پیوند در طیف نانوکامپوزیت ها کاهش قابل ملاحظه ای را در شدت نسبت به پیک



شکل ۱- طیف زیرقرمز لاپونیت و نانوکامپوزیت های N1، N2 و N3 (به ترتیب شامل ۱/۰۰، ۲/۰۰، و ۳/۰۰ g لاپونیت).

مشخص می شود. برای تعیین درصد حذف (RE%) این رنگ دانه از محلول رنگ به وسیله نمونه های سنتز شده از معادله (۴) استفاده شد:

$$\% RE = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (4)$$

در این معادله C_0 غلظت اولیه محلول رنگ و C_t غلظت در زمان به دست آمده از دستگاه طیف نورسنج است.

ضریب تقسیم (K_d) بیانگر مقدار توزیع رنگ بین جاذب و محلول است که با معادله (۵) معین شد:

$$K_d = (C_0 - C) / C \quad (5)$$

در این معادله، C_0 غلظت اولیه و C غلظت باقی مانده محلول رنگ است.

بررسی اثر مقدار خاک رس بر جذب رنگ دانه بلوربنفش

محلول هایی با غلظت ۳۰ mg/L از رنگ دانه بلوربنفش تهیه شد و جاذب ها با مقادیر مختلف لاپونیت در آن قرار گرفت. سپس، در زمان مشخص مقدار غلظت باقی مانده رنگ دانه با دستگاه طیف نورسنج اندازه گیری شد.

بررسی اثر غلظت رنگ دانه بلوربنفش بر مقدار جذب

محلول مادر با غلظت ۵۰۰ mg/L از رنگ دانه بلوربنفش ساخته شد. با رقیق کردن مقادیر مشخصی از آن محلول هایی با غلظت های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mg/L به دست آمد. پس از مدت زمان مشخص از قرار گرفتن جاذب در محلول رنگ، غلظت باقی مانده با دستگاه طیف نورسنج اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

ساز و کار سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت ها

در پلیمرشدن پیوندی برای سنتز نانوکامپوزیت ها ابتدا آغازگر پرسولفات با استفاده از کاتالیزور TEMED تبدیل به یون رادیکال سولفات می شود. با حمله این رادیکال به مونومرهای آکریل آمید و ایتاکونیک اسید امکان تشکیل گونه های رادیکالی آلی از مونومرهای مزبور فراهم می شود و واکنش پلیمرشدن آنها در مجاورت خاک رس لاپونیت انجام می شود.

با توجه به مطالعات Haraguchi [۲۲]، شکست اولیه آغازگر

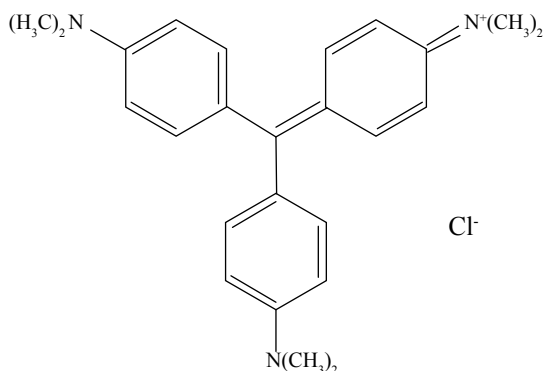
جدول ۱- مقدار تورم نانوکامپوزیت های N1، N2 و N3 در آب مقطر.

محتوای ژل (%)	مقدار جذب آب (g/g)	مقدار لاپونیت (g)	نانوکامپوزیت
۵۲/۷۲	۴۷	۱/۰۰	N1
۷۸/۷۵	۸۷	۲/۰۰	N2
۸۸/۶۵	۱۲۹	۳/۰۰	N3

می شود. اگر چه با افزایش مقدار لاپونیت در نانوکامپوزیت انتظار می رود، چگالی اتصالات عرضی در شبکه افزایش یابد و منجر به کاهش مقدار جذب آب در نمونه ها شود، اما به دلیل خصلت یونی و ظرفیت تبادل یونی لاپونیت و وجود یون های سدیم آزاد در ژل حاصل، با افزایش خاک رس در این هیدروژل ها، اختلاف فشار اسمزی فاز ژلی نسبت به فاز آبی افزایش می یابد که عاملی برای افزایش مقدار جذب آب خواهد بود. این اثر دوگانه لاپونیت در تورم نانوکامپوزیت ها توسط تعدادی از پژوهشگران گزارش شده است [۲۴]. هم چنین با توجه به جدول ۱، با افزایش مقدار خاک رس در نانوکامپوزیت، محتوای ژل نمونه ها افزایش می یابد و مقادیر بیشتری از اجزای واکنش دهنده در شبکه نانوکامپوزیت درگیر می شوند. افزایش محتوای ژل با افزایش مقدار لاپونیت عامل دیگری در روند مشاهده شده برای تورم تعادلی نمونه ها است. برای رسیدن نمونه ها به تورم تعادلی به زمان نسبتاً زیادی نیاز است که این سرعت کم تورم را می توان به حالت فیزیکی جاذب (قرص) نسبت داد که باعث کاهش سطح آن در ورود آب می شود.

جذب رنگ دانه بلورینفش

طرح ۱ ساختار رنگ دانه بلورینفش را نشان می دهد. این ترکیب دارای



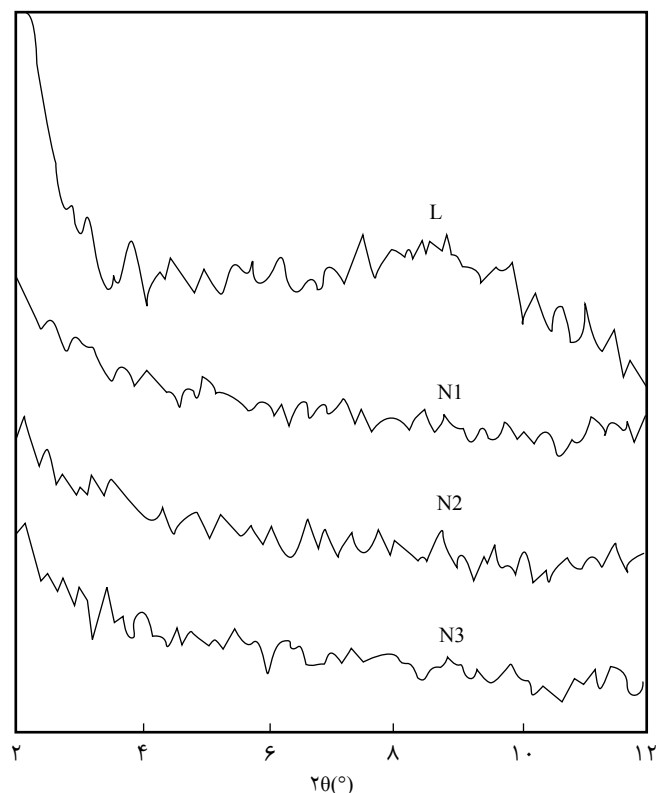
طرح ۱- ساختار رنگ دانه بلورینفش.

متناظر در طیف لاپونیت نشان می دهد. با توجه به تغییرات مشاهده شده در ارتعاش های جذبی گروه OH و گروه Si-O لاپونیت در طیف نانوکامپوزیت ها به نظر می رسد، برهم کنش های قوی بین زنجیرهای پلیمر و سطح خاک رس لاپونیت حاصل شده باشد.

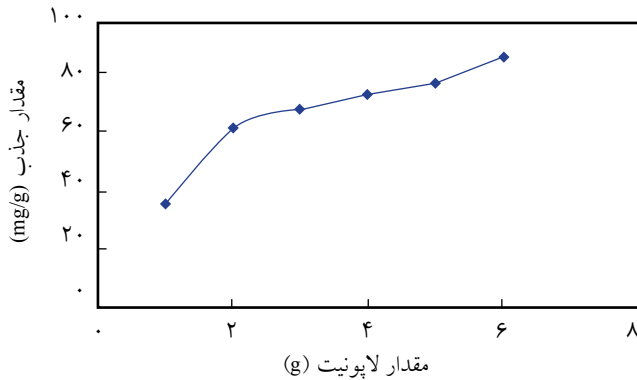
شکل ۲ الگوی پراش پرتو X مربوط به لاپونیت و نانوکامپوزیت ها را مشخص می کند. در این شکل نمودار L مربوط به لاپونیت است که پیک پهنی را در ۲θ برابر ۸/۵ شامل می شود. طیف های N1، N2 و N3 در شکل ۲ الگوی XRD نانوکامپوزیت ها را مشخص می کند. هیچ پیکی در طیف این نمونه ها مشاهده نمی شود و این امر نشان دهنده قرارگیری زنجیرهای پلیمر بین لایه های خاک و فاصله گرفتن و پخش شدن این لایه ها در ماتریس پلیمر حتی در نمونه شامل مقدار زیاد (۳/۰۰ g) لاپونیت است.

اثر مقدار لاپونیت بر مقدار تورم

پس از قرارگیری قرصی با وزن معین از جاذب در آب مقطر برای ۴۸ h تورم تعادلی نمونه ها با استفاده از معادله (۱) معین شد. جدول ۱ اثر مقدار لاپونیت در تورم نانوکامپوزیت ها را نشان می دهد. با توجه به این جدول، بیشینه جذب آب در مقدار ۳/۰۰ g از خاک حاصل



شکل ۲- الگوی XRD مربوط به لاپونیت (L) و نانوکامپوزیت های N1، N2 و N3 به ترتیب شامل ۱/۰۰، ۲/۰۰ و ۳/۰۰ لاپونیت.



شکل ۵- نمودار سینتیک جذب رنگدانه بلور بنفش برای نانوکامپوزیت N3.

نمونه مقدار جذب افزایش می یابد. با زیاد شدن مقدار خاک رس در نانوکامپوزیت ها تعداد گروه های آنیونی حاصل از آن بیشتر می شود و امکان برهم کنش های یونی و تبادل یونی منجر به جذب رنگدانه افزایش می یابد. برای مشخص کردن اثر زمان بر مقدار جذب، مقدار جذب در



پس از ۳ روز

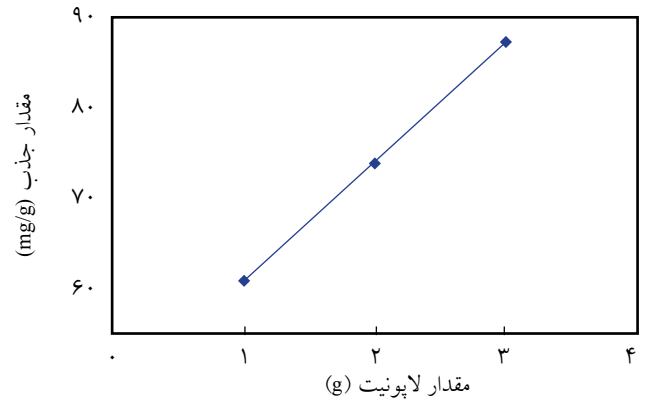
غظت اولیه



پس از ۱۵ روز

پس از ۶ روز

شکل ۶- تغییر رنگ محلول بلور بنفش با وجود جاذب N3 در طول ۱۵ روز.

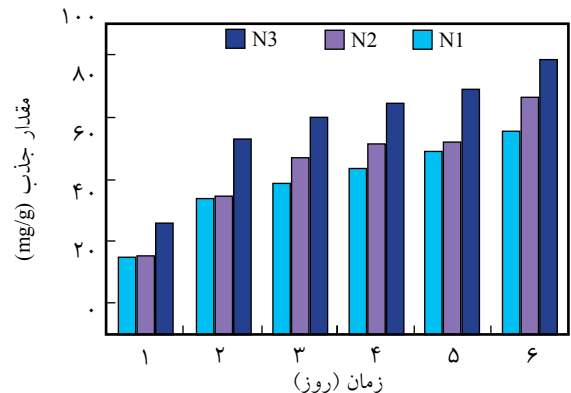


شکل ۳- اثر مقدار خاک رس بر مقدار جذب رنگدانه بلور بنفش از نانوکامپوزیت های N1، N2 و N3.

ساختار آلی کاتیونی و شامل گروه یونی ایمینیم و گروه های آمینی است. لایه های لاپونیت دارای بار منفی عامل برهم کنش کننده قوی با کاتیون های رنگی اند که به ویژه از راه برهم کنش ها و تبادل یونی منجر به جذب رنگدانه در سطح لایه های خود می شوند. هم چنین، با توجه به وجود گروه کربوکسیل و کربوکسیلات در زنجیرهای پلیمری نانوکامپوزیت ها، برهم کنش های یونی، دوقطبی - دوقطبی و هیدروژنی بین ساختار کاتیونی بلور بنفش و این گروه ها امکان پذیر خواهد بود که عاملی مضاعف در جذب رنگدانه است.

اثر مقدار خاک رس و زمان بر مقدار جذب رنگدانه

شکل ۳ اثر مقدار خاک رس بر مقدار جذب رنگدانه بلور بنفش نمونه ها را نشان می دهد. پس از قرار گرفتن نمونه های جاذب (بدون هم زدن) در محلول رنگ ۳۰ mg/L به مدت ۶ روز مقدار جذب (q_t) با استفاده از طیف نورسنج اندازه گیری شد. همان طور که این شکل نشان می دهد، با افزایش مقدار خاک رس در



شکل ۴- اثر زمان بر مقدار جذب رنگدانه بلور بنفش از نانوکامپوزیت های N1، N2 و N3.

جدول ۲- اثر زمان بر درصد حذف (%RE) رنگ دانه بلور بنفش به وسیله نمونه های جاذب N1، N2 و N3.

زمان (روز)	درصد حذف (%RE)		
	N3	N2	N1
۱	۳۱/۴۶	۲۴/۶۶	۲۳/۵۶
۲	۵۵/۳۶	۴۳/۷۰	۴۲/۲۰
۳	۶۱/۴۳	۵۵/۶۶	۴۶/۷۳
۴	۶۵/۵۶	۶۰/۲۰	۵۱/۳
۵	۶۹/۳۳	۶۰/۶۰	۵۶/۹۳
۶	۷۷/۵۶	۷۵/۰۳	۶۲/۸۶

جدول ۳- اثر زمان بر ضریب تقسیم (Kd) رنگ دانه بلور بنفش برای نمونه های جاذب N1، N2 و N3.

زمان (روز)	ضریب تقسیم (Kd)		
	N3	N2	N1
۱	۰/۴۵	۰/۳۲	۰/۳
۲	۱/۲۴	۰/۷۷	۰/۷۳
۳	۱/۵۹	۱/۲۵	۰/۸۷
۴	۱/۹۰	۱/۵۱	۱/۰۵
۵	۲/۲۶	۱/۵۵	۱/۳۲
۶	۳/۴۵	۳	۱/۶۹

فاصله زمانی از ۱ تا ۶ روز برای غلظت ۳۰ mg/L محلول رنگ دانه اندازه گیری شد. در شکل ۴ نتایج حاصل نشان داده شده است. برای همه نانوکامپوزیت ها با افزایش زمان قرارگرفتن در محلول رنگ، جذب افزایش می یابد. درصد زیادی از مقدار کل جذب رنگ دانه به وسیله نمونه ها در روز دوم حاصل می شود، به طوری که برای مثال در نانوکامپوزیت N3 این مقدار به حدود ۷۱٪ کل جذب در پایان روز ششم می رسد. با توجه به شکل ۵ که نمودار سینتیک جذب رنگ دانه را برای نمونه N3 نشان می دهد، سرعت جذب پس از روز دوم کاهش می یابد. با تشکیل کمپلکس های حاصل از برهم کنش سطح خاک رس و گروه های کربوکسیل و کربوکسیلات زنجیرهای پلیمری نانوکامپوزیت با کاتیون های N3، به تدریج ورود گروه های بزرگ کاتیونی این رنگ دانه به داخل شبکه با تأخیر انجام می شود. برای مشخص کردن این موضوع که آیا نانوکامپوزیت مورد نظر در غلظت مزبور قابلیت جذب مقادیر بیشتری از رنگ محلول را دارد، نمونه N3 برای ۱۵ روز در این محلول نگه داری شد. همان طور که شکل ۶ نشان

می دهد، پس از گذشت این مدت، محلول تقریباً بی رنگ شده و جاذب به رنگ بنفش تیره در می آید.

مقادیر درصد حذف و ضریب تقسیم رنگ دانه برای نمونه های جاذب در طول ۱ تا ۶ روز به ترتیب در جدول های ۲ و ۳ آمده است. با توجه به این جدول ها، پس از ۶ روز درصد حذف و ضریب تقسیم رنگ دانه دارای بیشترین مقدار برای نانوکامپوزیت N3 است. هم چنین در روز دوم قرار گیری نمونه N3 در محلول رنگ، ۵۵/۳۶٪ حذف صورت می گیرد که با توجه به درصد حذف مربوط به روز ششم مقدار قابل ملاحظه ای است.

با مقایسه ضریب تقسیم نمونه های N1، N2 و N3 در جدول ۳ می توان مقدار اثر لاپونیت را بر وارد شدن رنگ دانه به شبکه نانوکامپوزیت دریافت. با افزایش این خاک رس در نمونه ها قابلیت بیشتری در برهم کنش های جاذبه گروه های کاتیونی رنگ دانه با بار منفی سطح خاک رس و در نتیجه خارج شدن بیشتر این رنگ دانه از محلول حاصل می شود. با مقایسه مقدار جذب رنگ دانه بلور بنفش به وسیله نمونه های تهیه شده با نتایج سایر پژوهشگران (جدول ۴) به

جدول ۴- مقایسه نتایج سایر پژوهشگران با بررسی حاضر برای جذب رنگ دانه بلور بنفش.

شرایط بهینه جذب	مقدار جذب (mg/g)	جاذب	مرجع
۳۰ ppm* پس از ۳ روز	۴۸	هیدروژل پلی آکریل آمید- لاپونیت	[۲۳]
۴۰ ppm پس از ۲ h هم زدن	۳۵/۸	پلیمر سیکلودکسترین شبکه ای شده	[۲۵]
۴۰ ppm پس از ۳۰ min هم زدن	۳۳	کائولن	[۲۶]
۴۰ ppm پس از ۴ روز	۴۶	هیدروژل پلی آکریل آمید - لاپونیت	[۱۶]
۵۰ ppm پس از ۳ روز	۲۸/۶	هیدروژل پلی (آکریل آمید-آکرلیک اسید-متاکریلات)-آمیروز	[۲۷]
۳۰ ppm پس از ۳ روز	۷۴/۲	هیدروژل پلی (آکریل آمید-ایتاکونیک اسید)- لاپونیت	کار حاضر

* غلظت اولیه رنگ دانه

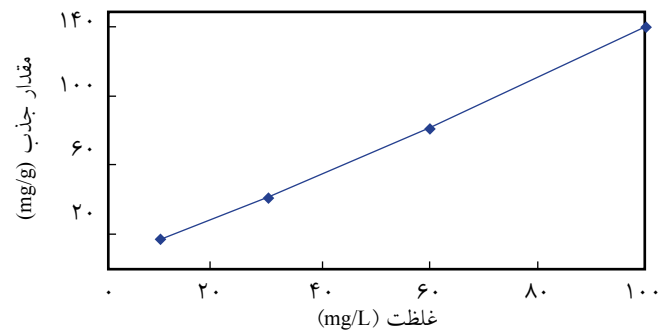
می توان انتظار داشت، نمونه جاذب سنتز شده ظرفیت زیادی برای جذب رنگ دانه داشته باشد.

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت های هیدروژلی از پلیمر شدن پیوندی آکریل آمید و ترکیب دو عاملی ایتاکونیک اسید در مقادیر متفاوتی از خاک رس لاپونیت و بدون استفاده از شبکه ساز آلی تهیه شدند. در تشکیل این مواد، لاپونیت به عنوان یک شبکه ساز عمل می کند. با ازدیاد مقدار لاپونیت در نانوکامپوزیت ها مقدار تورم تعادلی در آب مقطر افزایش می یابد که به ویژه ناشی از افزایش اختلاف فشار اسمزی فاز ژلی و آبی است. مطالعه قابلیت نانوکامپوزیت های حاصل برای جذب رنگ دانه بلور بنفش مشخص کرد که از بین نمونه های تهیه شده نانوکامپوزیتی با بیشترین مقدار خاک رس (۳/۰۰ g) قابلیت بیشتری را برای جذب و حذف این رنگ دانه از محلول آبی دارد، به طوری که پس از ۶ روز این نمونه مقدار ۷۷/۵۶٪ از رنگ دانه را در محلول حذف کرده است. عامل اصلی جذب رنگ به وسیله این نانوکامپوزیت ها مربوط به برهم کنش های لایه های آنیونی لاپونیت با گروه های کاتیونی رنگ دانه به ویژه از راه تبادل یونی و الکتروستاتیکی است. با توجه به امکان سنتز این نانوکامپوزیت ها که دارای مقدار زیادی خاک رس هستند و قابلیت آنها در جذب محلول رنگ به نظر می رسد، این ترکیبات موادی مناسب به لحاظ اقتصادی و کارآمدی در حذف رنگ دانه بلور بنفش از پساب های آلوده به این رنگ باشند.

مراجع

- Kabiri K. and Zohuriaan-Mehr M.J., Porous Superabsorbent Hydrogel Composites: Synthesis, Morphology and Swelling Rate, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 653-661, 2004.
- Li A. and Wang A., Synthesis and Properties of Clay-Based Superabsorbent Composite, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1630-1637, 2005.
- Bagheri Marandi G. and Hosseinzadeh H., Gelatin-g-Poly(sodium acrylate-co-acrylamide)/Kaolin Superabsorbent Hydrogel Composites: Synthesis, Characterization and Swelling Behaviour., *Polym. Polym. Compos.*, **15**, 395-402, 2007.
- Xie Y. and Wang A., Study on Superabsorbent Composites XIX. Synthesis, Characterization and Performance of Chitosan-g-Poly(acrylic acid)/Vermiculite Superabsorbent Composites, *J. Polym. Res.*, **16**, 143-150, 2009.
- Lee W.F., and Yang L.G., Superabsorbent Polymeric Materials. XII. Effect of Montmorillonite on Water Absorbency for Poly(sodium acrylate) and Montmorillonite Nanoconposite Superabsorbents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3422-3429, 2004.
- Liu Y., Zhu M., Liu X., Zhang W., Sun B., Chen Y., and Adler H.J.P., High Clay Content Nanocomposite Hydrogels with Surprising Mechanical Strength and Interesting Deswelling Kinetics, *Polymer*, **47**, 1-5, 2006.
- Mahdavinia G.R., Bagheri Marandi G., Pourjavadi A., and Kiani



شکل ۷- نمودار اثر غلظت رنگ دانه بلور بنفش بر مقدار جذب آن به وسیله نانوکامپوزیت N3.

نظر می رسد، این نمونه ها قابلیت مناسبی برای حذف این رنگ دانه از محیط های آبی آلوده را داشته باشند.

اثر غلظت رنگ دانه بر مقدار جذب

برای مطالعه اثر غلظت رنگ دانه بر مقدار جذب آن به وسیله جاذب، محلول های با غلظت ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mg/L از رنگ دانه تهیه و مقدار معینی از نمونه N3 در آنها قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۷ مشاهده می شود. با افزایش غلظت رنگ دانه در محلول تعداد گروه های کاتیونی در دسترس برای برهم کنش با لایه های آنیونی لاپونیت و گروه های کربوکسیل و کربوکسیلات زنجیرهای پلیمری موجود در ساختار نانوکامپوزیت افزایش می یابد و در نتیجه مقدار جذب نیز بیشتر می شود. با توجه به شیب خط حاصل در این شکل به نظر می رسد، افزایش غلظت رنگ دانه با روند تقریباً ثابتی منجر به افزایش جذب آن به وسیله جاذب می شود. بنابراین

- G., Semi-IPN Carrageenan-Based Nanocomposite Hydrogels: Synthesis and Swelling Behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2989-2997, 2010.
8. 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.
9. Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabiri K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iran. Polym. J.*, **17**, 451-477, 2008.
10. 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.
11. 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.
12. Haraguchi, K., Li H.J., Matsuda K., Takehisa T., and Elliott E., Mechanism of Forming Organic/Inorganic Network Structures during In Situ Free-Radical Polymerization in PNIPA-Clay Nanocomposite Hydrogels, *Macromolecules*, **38**, 3482-3490, 2005.
13. Zhang L., Zhou Y.J., and Wang Y., Novel Hydrogel Composite for the Removal of Water-Soluble Cationic Dye, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **81**, 799-804, 2006.
14. Kasgos H. and Durmus A., Dye Removal by a Novel Hydrogel-Clay Nanocomposite with Enhanced Swelling Properties, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 838-845, 2008.
15. Kaplan M. and Kasgoz H., Hydrogel Nanocomposite Sorbents for Removal of Basic Dyes, *Polym. Bull.*, **67**, 1153-1168, 2011.
16. Li P., Siddaramaiah. Kim N.H., Yoo G.H., and Lee J.H., Poly(acrylamide/laponite) Nanocomposite Hydrogels: Swelling and Cationic Dye Adsorption Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 1786-1798, 2009.
17. Laponite Additives, <http://www.laponite.com>, available in 11 March 2012.
18. Huang A.Y. and Berg J.C., High-Salt Stabilization of Laponite Clay Particles, *J. Colloid Interface Sci.*, **296**, 159-164, 2006.
19. Can V., Abdurrahmanoglu S., and Okay O., Unusual Swelling Behaviour of Polymer-Clay Nanocomposite Hydrogels, *Polymer*, **48**, 5016-5023, 2007.
20. Ren H., Zhu M., and Haraguchi K., Characteristic Swelling-Deswelling of Polymer/Clay Nanocomposite Gels, *Macromolecules*, **44**, 8516-8526, 2011.
21. Xiong L., Zhu M., Hu X., Liu X., and Tong Z., Ultrahigh Deformability and Transparency of Hectorite Clay Nanocomposite Hydrogels with Nimble pH Response, *Macromolecules*, **42**, 3811-3817, 2009.
22. Haraguchi K. and Takehisa T., Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/Deswelling Properties, *Adv. Mater.*, **14**, 1120-1124, 2002.
23. Li P., Siddaramaiah, Kim N.H., Heo S.B., and Lee J.H., Novel PAAm/Laponite Clay Nanocomposite Hydrogels with Improved Cationic Dye Adsorption Behavior, *Composite, Part B: Engineering.*, **39**, 756-763, 2008.
24. Okay O. and Oppermann W., Polyacrylamide-Clay Nanocomposite Hydrogels: Rheological and Light Scattering Characterization, *Macromolecules*, **40**, 3378-3387, 2007.
25. Crini G., Kinetic and Equilibrium Studies on the Removal of Cationic dyes from Aqueous Solution by Adsorption onto a Cyclodextrin Polymer, *Dyes and Pigments*, **77**, 415-426, 2008.
26. 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.
27. 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, *Bioresource Technol.*, **101**, 2197-2202, 2010.