

طراحی و ساخت هیدروژل نانو کامپوزیتی Co[CHITOSAN-AMPS-AA] / PEI-MBA به منظور حذف قلع از پساب

فرنوش خادمی^۱، مهسا باغبان صالحی^{۱*}، حمیدرضا مرتهب^{۱**}، سید حمید احمدی^۱، علی اصغر نوزعی^۱

^۱ پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ایران

m.bsalehi@ccerci.ac.ir*

mortaheb@ccerci.ac.ir**

چکیده

در پژوهش حاضر، هیدروژل نانو کامپوزیتی کیتوسان، ۲-اکریل ۲-متیل ۱-پروپان سولفونیک اسید و آکریلیک اسید، اتصال عرضی شده با متیلن بیس اکریل آمید و پلی اتیلن ایمین به روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد برای حذف کاتیون‌های فلز سنگین قلع سنتز شد. به منظور همافزایی در افزایش مقدار جذب و بهبود استحکام ساختاری هیدروژل از نانو ذرات سیلیس در ساختار جاذب استفاده شد. شناسایی ساختار و اطمینان از تشکیل شبکه سه بعدی هیدروژل نانو کامپوزیتی توسط آزمون های FT-IR و TGA انجام شد. علاوه بر آن عملکرد هیدروژل در جذب کاتیون فلز قلع و قابلیت جاذب در تعدد فرایند جذب از آزمون ICP استفاده و مطالعه ترمودینامیکی و ایزوترم‌های جذب بررسی شدند.

نتایج نشان داد که جذب کاتیون قلع از مدل هم دمای جذب لانگمویر پیروی می‌کند و ظرفیت جذب ۱۸۸/۸۸ mg/gr است. علاوه بر این، کاهش کمتر از ۷٪ ظرفیت جذب پس از چهار چرخه متوالی جذب، قابلیت استفاده مجدد از هیدروژل نانو کامپوزیتی Co[CHITOSAN-AMPS-AA] / PEI-MBA را برای کاربردهای عملی و در مقیاس بزرگ تصفیه پساب تأیید کرد.

واژگان کلیدی: قلع، هیدروژل، نانو کامپوزیت، عامل شبکه ساز، تورم

مقدمه

یکی از مهم‌ترین چالش‌های دنیای امروز، آلودگی ناشی از حضور فلزات سمی در پساب‌های صنایع کوچک و بزرگ است. فعالیت‌های انسانی مختلف باعث اختلال و شتاب چرخه‌های ژئوشیمیایی طبیعی فلزات می‌شوند، در نتیجه احتمال تجمع یک یا چند کاتیون فلز سنگین در غلظت‌های بالاتر از حد مجاز افزایش یافته است [۱]. دفع و ورود غیر مجاز پساب‌های حاوی فلزات سنگین به محیط زیست موجب آلودگی خاک، آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی خواهد شد. روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی یا فیزیکی قادر به حذف و تجزیه کامل کاتیون فلزات نیستند. بنابراین طول عمر این کاتیون‌های فلزی محلول در محیط زیاد بوده و فقط می‌تواند به اشکال کمتر سمی تبدیل شود [۲].

فلزات سنگین به عناصر فلزی طبیعی با چگالی نسبتاً بالا در مقایسه با آب (< ۵ گرم بر سانتی متر مکعب) اطلاق می‌شود [۳]. یکی از فلزات سنگین قلع است که در صنایع متنوعی از جمله رنگ، پلاستیک و کشاورزی به فراوانی به کار برده می‌شود و توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) در زمره عناصر بالقوه سمی طبقه بندی شده و در مقادیر بیش از ۷۰۰ ppm به‌عنوان فلز سمی شناخته می‌شود [۴، ۵]. پیوندهای آلی قلع خطرناک‌ترین شکل این ترکیبات برای انسان شناخته می‌شود [۶]. با توجه به امکان جذب قلع از طریق غذا، تنفس و پوست در بدن انسان، امکان بروز اثرات حاد از قبیل سوزش چشم و پوست، سردرد، دردهای شکمی و معده، کسالت و سرگیجه، تعریق شدید، تنگی نفس و مشکلات ادراری و همچنین ایجاد اثرات مزمن از جمله افسردگی، آسیب کبدی، تضعیف سیستم ایمنی، آسیب کروموزومی، کاهش سلول‌های قرمز خون، آسیب مغزی، خشونت، اختلال در خواب، فراموشی و سردرد

وجود دارد [۷]. بنابراین، حذف قلع از پساب‌های صنعتی به دلایل بهداشتی و زیست محیطی مهم است.

از روش‌های مرسوم حذف فلزات سنگین از جمله قلع می‌توان به روش‌های الکتروشیمیایی [۸]، جداسازی غشایی [۹]، رسوب‌دهی شیمیایی [۱۰]، انعقاد، لخته سازی [۱۱]، تبادل یونی [۱۲]، و جذب سطحی [۱۳] اشاره کرد. که در بین آن‌ها روش جذب توسط جاذب‌ها به دلیل انعطاف‌پذیری، صرفه اقتصادی و سازگاری با محیط‌زیست، عدم تشکیل امولسیون، سرعت و سادگی عملکرد، به یک روش مؤثر برای جداسازی قلع از نمونه‌های محیطی تبدیل شده است [۱۴].

یکی از جاذب‌های مطرح در حذف قلع از پساب، کربن فعال گرانولی دانه‌ای^۱ عامل دار شده با مساحت سطح $865 \text{ m}^2/\text{g}$ است که فرایند جذب را بهبود می‌بخشد. به دلیل ماهیت گرم‌مازایی فرآیند، ظرفیت جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد. همچنین با توجه به مقدار منفی و قابل توجه انرژی آزاد گیبس (ΔG°) این فرآیند از نوع خود به خودی است [۱۵]. طبق بررسی‌های انجام‌شده سینتیک جذب از مرتبه دوم پیروی کرده و ایزوترم تمکین بهترین تطابق را نسبت به سایر هم‌دماها دارد [۱۵].

مکه‌یی^۲ در تحقیقاتی از جاذب مزوحفره سیلیکایی ۴۱-MCM اصلاح‌شده توسط آمینوپروپیل و پیریدین ۲- کربالدهید به‌منظور ایجاد گروه‌های عاملی لیگاند شیف باز^۳ جهت جذب کاتیون‌های فلزی قلع استفاده کرده است. شایان توجه است که این فرایند منجر به ایجاد مکان‌های مناسبی برای جذب کاتیون‌های قلع بر ساختار جاذب شد. زمان تعادلی جذب برای جاذب فوق‌الذکر ۱۲۰ دقیقه و حداکثر درصد حذف ۹۸٪ گزارش شده است [۱۶].

با توجه به خواص منحصر به فرد نانو مواد، استفاده از این مواد

³ Schiff base

¹ granular activated carbon(GAC)

² Makkei

ذوب پایین، نقطه‌ی چقرمگی و دمای شیشه‌ای و همچنین احتمال انحلال پلیمر همگی پارامترهایی است که بر عملکرد پلیمر به‌عنوان جاذب در محیط عملکرد تأثیرگذار است. به‌منظور حذف این محدودیت‌ها جاذب‌های هیدروژلی به‌عنوان گونه‌ی جدید از جاذب‌های پلیمری مطرح شد.

هیدروژل‌ها از دیدگاه مورفولوژی دارای ساختارهای سه‌بعدی (3D) کاملاً مشخص شده هستند و از دیدگاه ساختاری به دلیل وجود گروه‌های عاملی آب‌دوستی مانند اسیدکربوکسیلیک، آمین، گروه‌های هیدروکسیل و اسید سولفونیک در ساختار، توانایی جذب و نگهداری آب و محلول‌های آلی را بدون انحلال در حلال دارند. علاوه بر آن به علت وجود اتصالات عرضی در ساختار استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی قابل توجهی را در مقایسه با پلیمرها از خود نشان می‌دهند [۱۹]. جاذب‌های هیدروژل‌ها با ایجاد شبکه انعطاف‌پذیر از زنجیره‌های پلیمری امکان نفوذ سریع فلزات همراه آب را به داخل ساختار سه‌بعدی خود فراهم می‌آورند. در این فرایند یک کمپلکس پایدار با گروه‌های عاملی مشخص در ساختار هیدروژل تشکیل خواهد شد [۲۰]. با توجه به قابلیت تورم هیدروژل‌ها و ساختار ویسکوالاستیک آن‌ها که در برخی از گونه‌های آن ناشی از قرارگیری حفره‌هاست، قابلیت انبساط و انقباض در این‌گونه از جاذب‌ها وجود دارد که این رفتار فرایند جذب و همچنین رهایش را در ساختار هیدروژل تضمین می‌نماید [۲۱].

خواص منحصربه‌فرد هیدروژل‌های پلیمری مانند قابلیت تورم در محلول‌های الکترولیت، وزن مولکولی قابل کنترل، اتصالات عرضی، مهندسی ساختار متخلخل بر اساس نوع جذب‌شونده، استحکام ساختاری و پایداری حرارتی آن‌ها را به یکی از جاذب‌های مناسب تبدیل کرده است. علاوه بر آن امکان استفاده مکرر از این نوع جاذب‌ها در فرآیند جذب و همچنین امکان بازیافت فلز جذب‌شده، در صورت نیاز از ساختار جاذب،

در فرایند جذب قلع نیز مورد بررسی قرار گرفته است که در این رابطه می‌توان به تحقیقات مقدس و همکاران اشاره کرد. نتایج نشان می‌دهند که در شرایط $pH=5/5$ ، دمای محیط، محلول 100 ppm از قلع در مدت زمان تماس ۹۰ دقیقه، ظرفیت جذب قلع توسط نانو رس خام و شسته شده به‌وسیله اسیدسولفوریک ۰/۱ مولار به ترتیب $9/6 \text{ mg/gr}$ و $7/29$ حاصل شد. در ادامه کاتیون قلع توسط نانو رس اصلاح‌شده با ۸-هیدروکسی کینولین و سدیم دودسیل سولفات حذف گردید که ظرفیت جذب به ترتیب برابر با $33/83 \text{ mg/gr}$ و $36/14$ حاصل شد. نانو رس اصلاح‌شده با سدیم دودسیل سولفات برای کاتیون فلز قلع نتایج بهتری را به همراه داشته است [۱۷]. همان‌طور که ملاحظه شد توجه به سه نکته غلظت اولیه قلع به‌عنوان جذب‌شونده، زمان موردنیاز برای جذب حداکثری و نحوه جداسازی جاذب از محلول در تحقیقات انجام‌شده، ضروری است. با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای انجام‌شده، از چالش‌های روش جذب توسط جاذب‌های حفره‌ای می‌توان به پر شدن خلل و فرج و سطح جاذب مدتی پس از استفاده اشاره کرد. این در حالی است که مساله احیا و بازیابی این جاذب به خوبی بررسی و منتشر نشده است. از طرفی نانو ذرات مختلف مورد استفاده در فرآیند جذب کاتیون قلع نیز، بازدهی جذب پایینی را نشان داده‌اند. همچنین این جاذب‌های نامبرده توانایی استفاده در چندین سیکل متوالی جذب را ندارند.

با توجه به چالش‌های فرایند در دهه‌ی اخیر استفاده از پلیمرها برای حذف قلع مورد توجه قرار گرفته است به‌طوری‌که در سال ۲۰۱۸، پلیمر دی متیل وینیل فسفونات با عامل اتصال‌دهنده عرضی آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل و آغازگر اگلیکول دی متاکریلات برای جداسازی قلع از محلول آبی در حضور اولتراسوند سنتز شد. نتایج حاکی از موفقیت‌آمیز بودن این جاذب پلیمری در حذف ۹۹ درصدی قلع در محلولی با غلظت اولیه $16/50 \text{ mg/gr}$ بود [۱۸].

چالش عملیات در فرایندهای جذب با استفاده از پلیمرها در ساختار پلیمر به‌عنوان جاذب تعریف می‌شود چرا که دمای

¹ Flexible Network of Polymer Chains

طبیعی با روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و بررسی عملکرد آن در جذب و حذف کاتیون فلز قلع از پساب است. لازم به ذکر است که به‌منظور هم‌افزایی در افزایش مقدار جذب و بهبود استحکام ساختاری هیدروژل از نانو ذرات سیلیس در ساختار جاذب استفاده شد. به‌منظور شناسایی ساختار و اطمینان از تشکیل شبکه سه‌بعدی هیدروژل نانو کامپوزیتی از آزمون‌های FT-IR و TGA استفاده شد. علاوه بر آن به‌منظور بررسی عملکرد هیدروژل در جذب کاتیون فلز قلع از آزمون ICP در فرایند جذب و قابلیت جاذب در تعدد فرایند جذب، استفاده و مطالعه ترمودینامیکی و ایزوترم جذب بررسی شد.

مواد و روش‌ها

در تهیه هیدروژل‌ها از کیتوسان به‌عنوان پایه‌ی اصلی ساختار هیدروژل، پلی‌اتیلن ایمین به‌عنوان عامل شبکه ساز و نانوذره اکسید سیلیس (با اندازه ذرات ۱۰ الی ۲۰ نانومتر) محصول شرکت سیگما-آلدریج استفاده شد. به‌منظور تقویت ساختار هیدروژل از مونومرهای آنیونی آب‌دوست ۲-اکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید و اکریلیک اسید، متیلن بیس اکریل آمید به‌عنوان عامل شبکه ساز اولیه و آمونیوم پرسولفات^۳ به‌عنوان آغازگر محصول شرکت مرک^۴ آلمان استفاده شد. نمک کلرید قلع به‌عنوان جاذب‌شونده از شرکت مرک تهیه شد. تمامی مواد بدون انجام هیچ‌گونه خالص‌سازی یا فرآیند ثانویه مورد استفاده قرار گرفت. از آب دو بار تقطیرشده (تهیه‌شده در آزمایشگاه) به‌عنوان حلال برای تهیه محلول‌ها استفاده شد.

از آن ساخت شرکت ممرت آلمان، انکیباتور شیکر مدل LKA-HS-260 ساخت شرکت آلمان، هیتراستیرر ساخت

جذابیت کاربرد این سامانه را در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی بیشتر نمایان می‌سازد [۲۲، ۲۳].

مهم‌ترین مسئله در کاربرد هیدروژل‌های پلیمری به‌عنوان جاذب انتخاب ترکیب مناسب از مواد تشکیل‌دهنده مانند مونومر، پلیمر، آغازگر^۱، شتاب‌دهنده و عامل شبکه ساز^۲ برای تهیه ژل باهدف جذب انتخابی فلز است. علاوه بر وابستگی بیشینه جذب به ساختار هیدروژل، تعدد کاربرد و همچنین رهايش در صورت نیاز، وابسته به رفتار رئولوژیکی هیدروژل است توجه به این نکته ضروری است که تائید تشکیل ساختار سه‌بعدی هیدروژل نیز توسط بررسی رفتار رئولوژی هیدروژل امکان‌پذیر است.

با توجه به توانمندی نانو ذرات در افزایش استحکام و عملکرد هیدروژل به علت ماهیت ساختاری، انتظار می‌رود که طراحی و ساخت نانو کامپوزیت هیدروژلی یک جایگزین مناسب یا یک راه‌حل مناسب برای طراحی جاذب با جذب حداکثری باشد [۲۴]. خواص ترمودینامیکی تورمی یکی از مهم‌ترین عامل‌ها در عملکرد مناسب نانو کامپوزیت هیدروژلی در فرایند جذب است. از دیدگاه ترمودینامیکی بر اساس قانون فلوری، تورم بر اثر اختلاف فشار اسمزی بین شبکه ژلی و محلول الکترولیت بیرونی ایجاد می‌شود، افزایش غلظت فلز در حلال موجب افزایش غلظت یون‌های متحرک شده و این امر با کاهش فشار اسمزی، موجب کاهش تورم نانو کامپوزیت هیدروژلی می‌گردد [۲۵، ۲۶]. دست‌یابی به میزان تورم مناسب در کنار حفظ استحکام ساختاری و حرارتی، قابلیت پیش‌بینی عملکرد مناسب با حداقل ریسک را فراهم می‌کند [۲۷].

در این پژوهش هدف طراحی و ساخت هیدروژل ویسکوالاستیک خیاط دوز برپایه کیتوسان به‌عنوان پلیمر

³ Ammonium Persulfate; (APS)

⁴ Merck

¹ Initiator

² crosslinker

شستشو شد تا از عدم حضور مونومر واکنش نداده در ساختار نانو کامپوزیت هیدروژلی اطمینان حاصل شود. قطعات نانو کامپوزیت هیدروژلی خشک نشده با استفاده از چاقوی جراحی برش داده شد. در نهایت نانو کامپوزیت ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت در آون خلا (Memmert) با دمای ۶۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد.

شرکت هایدولف آلمان، دستگاه FTIR مدل Equinox 55 ساخت کمپانی BRUKER آلمان، دستگاه کروماتوگرافی یونی مدل Spectro arcos ساخت شرکت آلمان، و تجزیه گرماسنج وزنی توسط دستگاه Netzsch-TGA 209 F1 ساخت کشور آلمان برای انجام آزمایش ها و مشخصه یابی استفاده شد.

آماده سازی هیدروژل نانو کامپوزیت

در تهیه هیدروژل نانو کامپوزیت، پلیمر کیتوسان و مونومرهای AA، AMPS، PEI، و MBA به ترتیب با نسبت‌های وزنی ۱، ۰/۱، ۰/۲۶، ۰/۱ و ۰/۶ به صورت جداگانه در دمای محیط و در آب مقطر حل شدند. سپس درون حمام آب (دمای ۴۶ درجه سانتی‌گراد) با فاصله زمانی ۵ دقیقه به ترتیب به ظرف واکنش اضافه شد. مقدار ۱ درصد وزنی نانوذره در ۵ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه درون دستگاه التراسونیک (Elma ultrasonic bath p300H) قرار داده شد تا محلول کاملاً همگن و دیسپرس شده از نانو سیال به دست آید. سوسپانسیون نانو سیال دیسپرس شده در دمای ۵۶ درجه سانتی‌گراد به صورت تدریجی به وسیله میکروپیپت (FOUR E'S SCIENTIFIC) با سرعت ۱ میلی لیتر بر دقیقه به ظرف واکنش اضافه شد. در این مرحله دمای واکنش به تدریج به ۶۶ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد، سپس محلول اتصال‌دهندگان عرضی به محلول اصلی در حال هم زده شدن افزوده شد. برای شروع فرآیند پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، محلول ۰/۱۵ درصد وزنی آغازگر APS، به محلول اصلی افزوده و دما تا ۷۶ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. به منظور جلوگیری از حضور اکسیژن به هنگام پلیمریزاسیون کل فرآیند تحت جریان ثابتی از نیتروژن انجام شد. پس از فرآیند پلیمریزاسیون و تشکیل ژل، پس از طی زمان واهلش^۱ به مدت ۲۴ ساعت نمونه ساخته شده به دفعات متعدد توسط آب

آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

برای شناسایی عناصر، پیوندهای ایجاد شده و نوع نانو کامپوزیت تشکیل شده، از آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) استفاده شد [۲۸].

آزمون تجزیه گرماسنج وزنی

تجزیه گرماسنج وزنی (TGA) از آزمون‌های بسیار مهم در مشخصه یابی هیدروژل است. نمودار TGA نشان‌دهنده‌ی رفتار و سینتیک تجزیه‌ی هیدروژل نانو کامپوزیت است. اطلاعاتی همچون دمای تخریب، میزان کاهش جرم و پایداری حرارتی هیدروژل‌ها از این نمودار قابل استنباط است [۲۹].

آزمون کروماتوگرافی یونی

آزمون کروماتوگرافی یونی (ICP) روی محلول باقیمانده به- منظور دستیابی به میزان جذب و تعداد دفعات جذب قلع توسط نانو کامپوزیت هیدروژلی انجام شد [۳۰].

تعیین نسبت تورم

برای محاسبه مقدار آب جذب شده در شبکه سه‌بعدی هیدروژل، باید رفتار تورمی هیدروژل بررسی و نسبت تورم^۲ تعیین شود. بدین منظور از روش گراویمتری استفاده شد. در

¹ Relaxation time

² Swelling Ratio; (SR)

سطحی را توصیف کند، استفاده از یک رابطه مناسب برای منحنی جذب تعادلی لازم و ضروری است [۳۲]. هم‌دمای جذب رابطه بین مقدار ماده جذب‌شده توسط جاذب، غلظت ماده جذب‌شده در فاز محلول و چگونگی توزیع مولکول‌های جذب‌شده بین فاز مایع و جامد را در حالت تعادل نشان می‌دهد و در بهینه‌سازی میزان جاذب مصرفی نقشی اساسی ایفا می‌کند [۳۳]. به‌منظور تعیین مدل مناسب برای توجیه فرایند جذب مدل هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادوشکویچ بررسی شد.

بررسی ترمودینامیکی جذب سطحی

به‌منظور درک کامل مکانیسم و سینتیک جذب سطحی، بررسی پارامترهای ترمودینامیکی از اهمیت زیادی برخوردار است. برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی، بایستی مقدار فلز جذب‌شده تعادلی را در دماهای مختلف محاسبه کرد [۳۴].

تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG° , kJ.mol⁻¹) از رابطه (۳) تعیین می‌شوند گرماگیر یا گرمازا بودن فرآیند جذب را دو مرحله تعیین می‌کند. همچنین مکانیسم فرآیند جذب با توجه به مقدار ΔG° طبق رابطه (۴) بررسی می‌شود [۳۵]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (3)$$

$$\begin{cases} -20 < G^\circ < 0 \text{ (KJ/mol)} & \rightarrow \text{جذب فیزیکی} \\ -400 < \Delta G^\circ < -80 \text{ (KJ/mol)} & \rightarrow \text{جذب شیمیایی} \end{cases} \quad (4)$$

نتایج و تحلیل

ساختار شناسی هیدروژل نانو کامپوزیتی

نتایج آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

در شکل ۱ نمودار طیف FTIR هیدروژل نشان داده شده است. باند در محدوده ۳۵۰۰-۳۱۰۰ cm⁻¹ با پیک ظاهر شده در ۳۴۳۴۱ مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H موجود در گروه آمید در MBA، PEI و کیتوسان می‌باشد که با ارتعاش

این روش مقدار مشخصی از هیدروژل خشک توزین شده را در کاغذ چای با اندازه توری ۱۰۰ میکرومتر قرار داده و در آب آن توسط دستگاه دوخت پلاستیک بسته شد. سپس نمونه فوق درون آب مقطر در دمای محیط غوطه‌ور شده و تا رسیدن به وزن ثابت در زمان‌های مشخص توزین گردید. نسبت تورم هیدروژل طبق رابطه (۱) محاسبه شد [۲۷]:

$$SR = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (1)$$

در معادله فوق، W_d وزن ژل پلیمری خشک قبل از تورم و W_s وزن ژل پلیمری بعد از تورم است [۲۷].

آزمون جذب

این آزمون به‌منظور سنجش میزان جذب قلع توسط جاذب-های هیدروژلی طراحی شد و آزمون کروماتوگرافی یونی روی محلول باقیمانده به‌منظور دستیابی به میزان جذب کاتیون فلز مورد بررسی قرار گرفت. درصد حذف با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد [۳۱]:

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (2)$$

به‌طوری‌که C_0 غلظت فلز در محلول در زمان اولیه و C_e غلظت تعادلی فلز جذب نشده و باقی‌مانده در محلول با واحد (mg.L⁻¹) است [۳۱].

مطالعات هم‌دماهای جذب

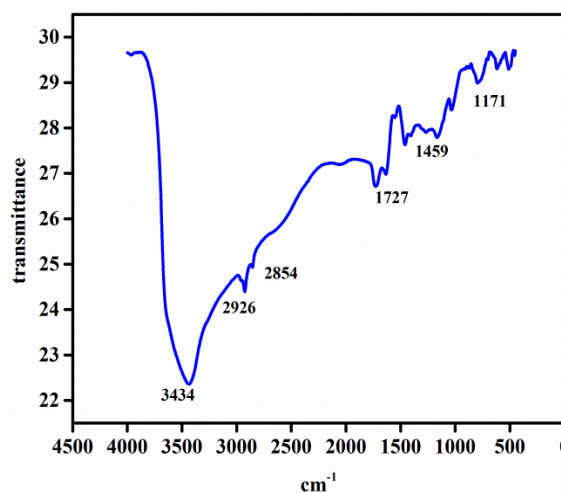
هم‌دمای جذب از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های جذبی است. در واقع هم‌دمای جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جذب‌شونده و جاذب را تشریح می‌کند. از این رو، به‌عنوان عاملی مهم برای تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه کردن مصرف آن در نظر گرفته می‌شود. به‌منظور دستیابی به یک ایده مناسب از ظرفیت جذب و یک مدل که مکانیسم جذب

نتایج آزمون استحکام حرارتی

آزمایش پایداری حرارتی برای آزمون خواص هیدروژل شامل ترکیب‌شونده‌ها، گروه‌های عاملی و پایداری ترمودینامیکی انجام شد. بررسی پایداری حرارتی هیدروژل در برابر افزایش دما در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، سه مرحله تخریب در ساختار هیدروژل نانو کامپوزیتی وجود دارد. اولین مرحله تخریب در محدوده دما 100°C ناشی از تبخیر مولکول‌های آب جذب‌شده توسط گروه‌های آب‌دوست موجود در خلل و فرج ساختار هیدروژل است. تغییرات جرم تا این مرحله، کاهش $7/12\%$ از وزن ناشی از تبخیر آب است؛ بنابراین می‌توان ادعا کرد که فرآیند تخریب هیدروژل آغاز نشده است. دومین پیک کاهش وزن مربوط به واکنش ایمین و تجزیه حرارتی گروه‌های آمید است. در این محدوده دمایی $23/72\%$ از وزن هیدروژل کاهش یافته است که در واقع آغاز تخریب گروه‌های آمید موجود در متیلن بیس آمید دمای 192°C است و در حدود دمای 292°C بیشترین نرخ تخریب اتفاق افتاده و روند تجزیه تا دمای 272°C ادامه یافته است. سومین مرحله مربوط به تخریب پیوندها، رشته‌ها و گروه‌های عاملی سولفونیک‌اسید و پیکره هیدروژل بوده و فقط زنجیره‌های کربن نسبتاً پایدار باقی‌مانده است. شایان‌ذکر است که تخریب AMPS در دمای حدود 382°C اتفاق افتاده است. در دماهای بیشتر از 383°C ، منحنی TGA ملایم و شکست پیکره پلیمر آغاز شده و رشته‌های کربنی شروع به تخریب کرده‌اند و این روند تا زمان ناپدید شدن ترکیبات فرار ادامه یافته است. وزن نهایی باقی‌مانده برابر با $42/57\%$ شده است. با توجه به منحنی DTG می‌توان دریافت که بیشترین نرخ تخریب در حدود دمای 242°C اتفاق افتاده است که این به دلیل تجزیه پیوندهای سست‌تری است که در حین انجام فرآیند پلیمریزاسیون مونومر ها، کیتوسان و عامل شبکه ساز تشکیل شده است.

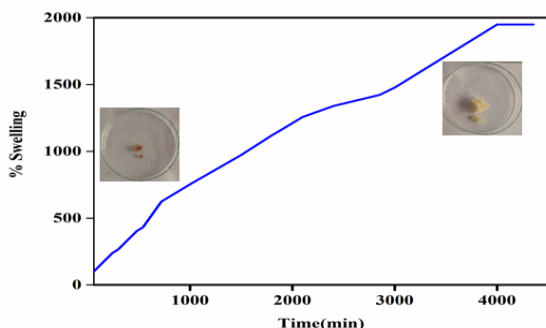
کششی O-H موجود در گروه سولفونیک‌اسید در AMPS و مولکول‌های آب همپوشانی کرده است. نانوذره اکسید سیلیس نیز توسط پیوند هیدروژنی با گروه‌های نیتروژن موجود در MBA و PEI اتصال یافته است که این پیوند سبب ایجاد تغییراتی در اندازه و محدوده پیک شده است. پیک N-H در MBA در محدوده $2955-3300$ و در PEI بین $2800-3000$ است که پس از ایجاد پیوند هیدروژنی با نانوذره سیلیس پیک‌های ایجادشده شیفت یافته و در محدوده 3434 دیده شده است.

پیک ظاهرشده در 2926cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی O-H در APS می‌باشد. باند جذب قوی در 1727cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی مربوط به گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) موجود در هر دو مونومر AA و AMPS است. پیک ظاهرشده در 1459cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N مربوط به آمید که با خمش نامتقارن پیوند C-H در گروه متیل موجود در PEI است. پیک موجود در 1171cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن S=O موجود در گروه‌های سولفونیک‌اسید در AMPS است. پیک تیز در 1034cm^{-1} مربوط به کشش پیوند S=O موجود در گروه سولفونیک‌اسید (SO_3H) موجود در AMPS است.



شکل ۱: طیف FTIR هیدروژل نانو کامپوزیت

قابل توجهی بر میزان تورم هیدروژل‌ها دارند [۳۶]. به این معنا که هر چه چگالی اتصالات عرضی کاهش یابد بخشی از هیدروژل که به شبکه متصل نبوده و مستعد حل شدن است افزایش یافته و در نتیجه میزان تورم ژل افزایش می‌یابد. در هیدروژل طراحی شده در این پژوهش بارهای منفی گروه کربوکسیل موجود در زنجیره پلیمر یکدیگر را دفع نموده و موجب باز شدن زنجیره پلیمری می‌شوند ولی عدم انحلال در حلال حاکی از حفظ ساختار هیدروژل نانو کامپوزیتی بر اثر چگالی اتصالات شبکه‌ای و قابلیت جذب فلز در ساختار متخلخل آن است. البته با توجه به استفاده از دو عامل شبکه ساز در ساختار هیدروژل نانو کامپوزیتی این نتیجه قابل انتظار بود.

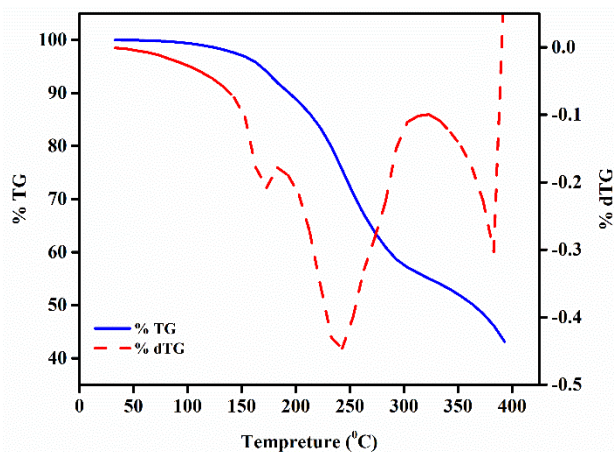


شکل ۳: میزان تورم هیدروژل نانو کامپوزیت

جذب قلع

نمونه با وزن مشخص ۰/۱g از هیدروژل نانو کامپوزیت در حالت خشک اندازه‌گیری شده و در ۵۰mL محلول آبی قلع کلرید با غلظت اولیه ۶۴/۳ mg/L در دمای محیط و روی شیکر با دور ۱۳۰ rpm به مدت سه روز قرار داده شد. بعد از گذشت این زمان هیدروژل جدا و مجدداً در محلول قلع کلرید تازه قرار گرفت. آزمون کروماتوگرافی یونی روی محلول باقیمانده به منظور دستیابی به میزان جذب فلز مورد

از آنجایی که تخریب مونومر ها تک‌مرحله‌ای است، وجود سه مرحله تخریب به معنای وجود سه نوع ماده اصلی در ساختار است، پس می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند پلیمریزاسیون مونومر ها و کیتوسان در حضور عامل شبکه ساز به خوبی انجام شده است.



شکل ۲: نتایج آزمون استحکام حرارتی هیدروژل نانو کامپوزیت

بررسی رفتار تورمی هیدروژل نانو کامپوزیت

بعد از خشک نمودن نمونه‌های هیدروژل، وزن آن‌ها در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری و نسبت تورم (رابطه ۱) برای هر نمونه محاسبه شد. پس از سه روز مشاهده شد که تغییر محسوسی در نسبت تورم نمونه‌های مورد آزمایش رخ نمی‌دهد ولی تا روز هفتم اندازه‌گیری ادامه یافت. در نهایت مقدار نسبت تورم در پایان روز سوم به‌عنوان نسبت تورم تعادلی انتخاب شد. نتایج مربوط به نسبت تورم برای هیدروژل در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود هیدروژل نانو کامپوزیتی دارای نسبت تورم تعادلی برابر ۱۹/۴ است که نشان می‌دهد این نمونه می‌تواند بیش از ۱۹۴۹ برابر وزن خشک خود آب جذب نماید.

مطالعات و بررسی‌ها نشان می‌دهد که عواملی نظیر حجم پلیمر واکنش نداده و چگالی اتصالات عرضی، تأثیر

تعادلی، ثابت‌های معادلات محاسبه شد و کلیه پارامترهای هم‌دمای جذب قلع در جدول ۱ نشان داده شده است. تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ نیز در شکل ۵ نشان داده شده است.

طبق نمودار نتایج حاصل از ایزوترم لانگمویر ضریب همبستگی بالاتری نسبت به سایر مدل‌ها دارد؛ بنابراین لانگمویر مدل مناسب برای توجیه داده‌های تعادلی جذب هیدروژل نانو کامپوزیتی سنتز شده است. این امر نشان‌دهنده جذب تک لایه مولکول‌های قلع بوده و بیشینه جذب $188/88 \text{ (mg/g)}$ جاذب است.

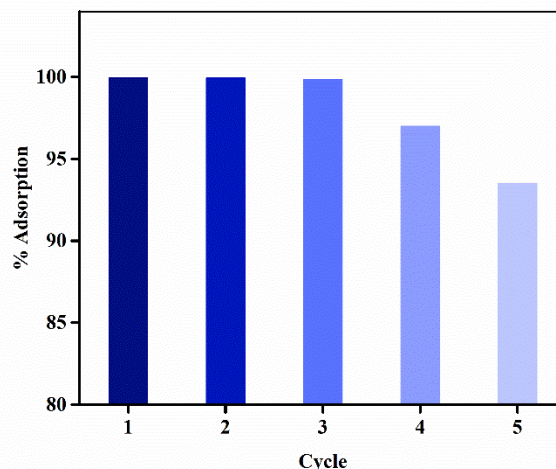
جدول ۱: پارامترهای جذب قلع توسط نانو کامپوزیت هیدروژل

مدل	پارامترها	25°C
لانگمویر	$q_{m,cal} \text{ (mg/g)}$	۱۸۸/۸۸
	$K_L \text{ (L/mg)}$	۱/۰۶۰۰
	R^2	۰/۹۹۲۴
فروندلیچ	$K_F \text{ (mg/g)}$	۸۵/۶۲۴۹
	n	۴/۳۵۱۶
	R^2	۰/۹۷۹۱
تمکین	$\beta \text{ (J/mol)}$	۱۸/۹۲۱
	$A_T \text{ (L/g)}$	۲۱۹/۱۵۵
	R^2	۰/۸۵۰۷
دوینین-رادوشکویچ	$q_s \text{ (mg/g)}$	۱۰۸/۰۱۸۲
	$K_{ad} \text{ (mol}^2/\text{J}^2)$	۰/۰۰۰۰۰۰۰۰۹
	$E \text{ (kJ/mol)}$	۷۴۵۳/۵۶
	R^2	۰/۶۹۳۱۰

q_{max} حداکثر ظرفیت جذب تک لایه برای جاذب برحسب (mg/g) و KL با واحد (L/mg) ثابت جذب لانگمویر و مربوط به انرژی آزاد و تمایل به جذب است و

بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون ICP هیدروژل نانو کامپوزیت در شکل ۴ نشان می‌دهد که در سیکل اول تا پنجم مقدار جذب به ترتیب برابر $۹۹/۹۵$ ، $۹۹/۸۵$ ، ۹۷ و $۹۳/۵۳$ بود.

همان‌طور که مشاهده می‌شود هیدروژل نانو کامپوزیتی در سیکل‌های متوالی دارای عملکرد قابل قبول است. این امر حاکی از ظرفیت بالای جذب در هیدروژل است. علاوه بر آن میزان بالای تورم هیدروژل توانمندی آن را در جذب حداکثری پس از سیکل پنجم را توجیه می‌کند. به منظور تعیین مکانیسم جذب و توجیه عملکرد هیدروژل در ادامه نتایج مدل هم‌دمای جذب و ترمودینامیک جذب مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۴: سیکل‌های جذب فلز قلع توسط هیدروژل نانو کامپوزیت

مطالعات هم‌دمای جذب

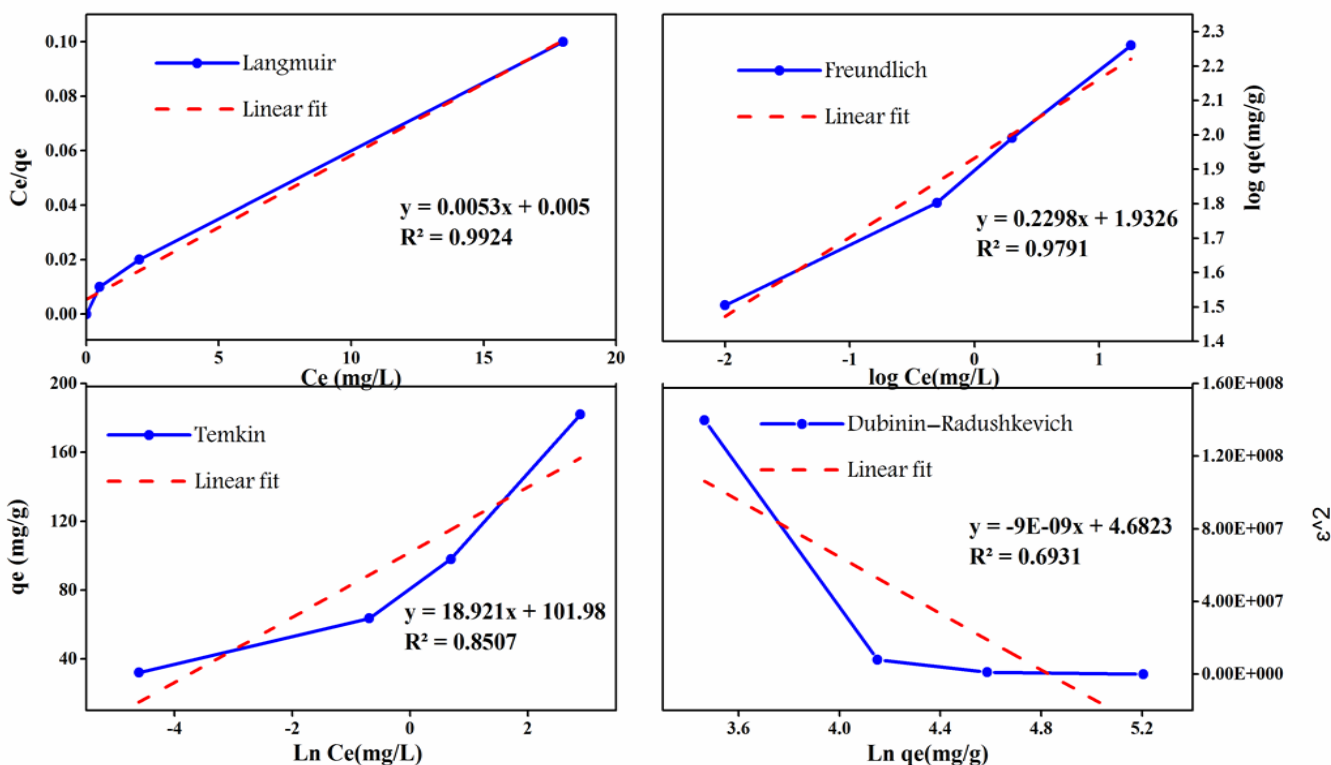
بررسی مدل‌های جذب هم‌دمای به دو گروه معادله‌ی دو پارامتری و سه پارامتری تقسیم می‌شوند که در اینجا به دلیل تطابق بالای داده‌های آزمایشگاهی، به بررسی معادلات دو پارامتری پرداخته شد. با برازش خطی هر مدل با داده‌های

AT ثابت پیوند تعادلی هم‌دمای تمکین برحسب (L/g) به انرژی پیوندی حداکثری مربوط شده است. β نیز ثابت مربوط به گرمای اولیه جذب و برحسب (J/mol) است. مقادیر بالای β نشان‌دهنده مقدار حرارت بالای جذب است و بیان‌کننده میل ترکیبی بالای جذب برای جذب می‌باشد.

در مدل دوبینین-رادوشکویچ نیز می‌توان نوع مکانیسم جذب را توسط محدوده پارامتر E برحسب (kJ/mol) تعیین نمود. این پارامتر نشان‌دهنده انرژی متوسط جذب است؛ به بیان دیگر، پارامتر E مقدار انرژی آزاد جذب موردنیاز برای انتقال یک مولکول جذب‌شونده از فاصله بی‌نهایت در داخل محلول تا سطح جذب است و با توجه به اینکه مقدار آن از (kJ/mol) ۲۰ بیشتر است مکانیسم جذب غالب شیمیایی خواهد بود.

برای تخمین انرژی جذب به کار می‌رود. هرچه مقدار آن بیشتر باشد، جاذبه بین جزء جذب‌شونده و جاذب بیشتر است.

Kf ثابت فروندلیچ و مربوط به ظرفیت جذب است. بدین معنا که افزایش مقدار K نشان‌دهنده ظرفیت جذب بالای جاذب برای جذب ماده جذب‌شونده می‌باشد. $1/n$ دومین ثابت بدون بعد فروندلیچ است. این پارامتر تجربی که فاکتور ناهمگنی نامیده می‌شود، غیر همگنی انرژی جایگاه‌های جذب و شدت جذب را نشان می‌دهد. همچنین مناسب بودن فرآیند جذب را می‌توان بر اساس محدوده مقدار n به دست‌آمده از مدل هم‌دمای فروندلیچ بررسی نمود. با توجه به قرارگیری n در محدوده ۱۰-۲ می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب در حال انجام است.

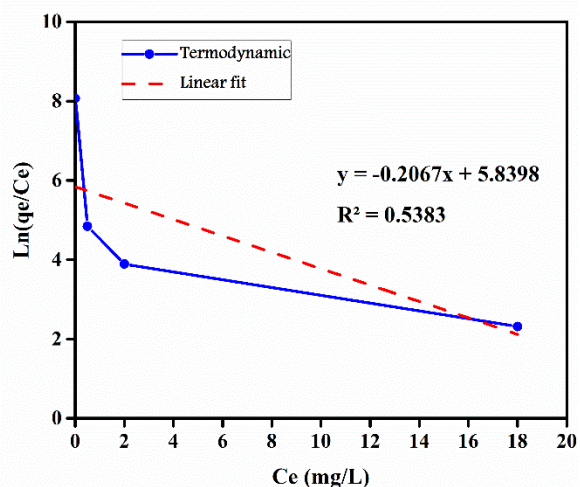


شکل ۵: نمودار هم‌دمای جذب قلع توسط هیدروژل نانو کامپوزیت سنتز شده

بررسی ترمودینامیکی جذب سطحی

به منظور بررسی گرمای واکنش و خود به خودی بودن فرآیند تست‌های ترمودینامیکی انجام شد. نتایج حاصل از این آزمایش در نمودار شکل ۶ قابل مشاهده است. به کمک پارامترهای به دست آمده از نمودار و روابط ۳ و ۴ می‌توان درباره‌ی گرماگیر یا گرمازایی فرایند و خود به خودی بودن آن اظهار نظر نمود.

میزان انرژی آزاد گیبس این فرآیند $-4521/08$ ژول است. با توجه به مقدار منفی و بالای انرژی آزاد گیبس (ΔG)، می‌توان ادعا کرد که فرآیند جذب قلع توسط هیدروژل نانو کامپوزیت سنتز شده شیمیایی، گرمازا و از نوع خود به خودی است.



شکل ۶: نمودار ترمودینامیکی جذب سطحی

بحث و نتیجه‌گیری

این پژوهش باهدف طراحی و ساخت هیدروژل ویسکوالاستیک خیاط‌دوز بر پایه کیتوسان به‌عنوان پلیمر طبیعی با روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و بررسی عملکرد آن در جذب و حذف کاتیون فلز قلع از پساب انجام شد.

محتوای بالای اتم‌های نیتروژن در کیتوسان امکان جذب چندین کاتیون فلزی را از طریق مکانیسم‌های مختلف مانند

کی لیت شدن، جاذبه الکترواستاتیکی یا تبادل یونی را فراهم می‌کند. با توجه به نقاط ضعف کیتوسان در کاربردهای صنعتی از جمله ضعف ساختاری و حرارتی، در این پژوهش هیدروژل $\text{Co[CHITOSAN-AMPS-AA]/PEI-MBA}$ سنتز شده و به‌منظور هم‌افزایی در افزایش مقدار جذب و بهبود استحکام ساختاری هیدروژل از نانو ذرات سیلیس در ساختار جاذب استفاده شد.

نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز هیدروژل نشان داد که کیتوسان به‌خوبی با AA و AMPS بهبود یافته است و انجام کوپلیمریزاسیون پیوندی با مونومرها تأیید شد و نتایج آزمایش پایداری حرارتی نیز نشان داد که هیدروژل سنتز شده دارای $\text{Co[CHITOSAN-AMPS-AA] / PEI-MBA}$ پایداری حرارتی است.

علاوه بر آن آزمون تورم هیدروژل سنتز شده به‌اندازه ۱۹۴۹ برابر وزن اولیه تورم دارد که همین امر استفاده در چندین سیکل متوالی جذب را امکان‌پذیر کرد.

مدل حاکم بر جذب، ایزوترم لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب $188/88 \text{ mg.g}^{-1}$ است که نشان‌دهنده‌ی جذب تک لایه روی سطح جاذب است؛ و با توجه به میزان انرژی آزاد گیبس، فرآیند از نوع خود به خودی و گرمازا است.

بر اساس نتایج این پژوهش، می‌توان گفت که هیدروژل نانو کامپوزیتی $\text{Co[CHITOSAN-AMPS-AA] / PEI-MBA}$ به دلیل خواص منحصر به فردی مانند ظرفیت جذب بالا و قابلیت خوب استفاده مجدد، جاذب بسیار کاربردی، اقتصادی و سودمند در تصفیه پساب برای حذف قلع است.

منابع

- [1] Ahmad, K., et al., Lead In drinking water: Adsorption method and role of zeolitic imidazolate frameworks for its remediation: A review. Journal of Cleaner Production, 2022: p. 133010.

- exchange resins. *Journal of hazardous materials*, 2009. 167(1-3): p. 482-488.
- [13] Kumar, R., R.K. Sharma, and A.P. Singh, Cellulose based grafted biosorbents-Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications-A review. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. 232: p. 62-93.
- [14] Tran, H.N., et al., Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research*, 2017. 120: p. 88-116.
- [15] Wasewar, K.L., S. Kumar, and B. Prasad, Adsorption of tin using granular activated carbon. *Journal of Environmental Protection Science*, 2009. 3: p. 41-52.
- [16] MCM-نفیسه مکه یی، کاربرد مزوحفره سیلیکایی اصلاح شده جهت حذف یون های قلع از 41 پساب‌های صنعتی، ششمین کنفرانس آب، پساب و پسماند. ۱۳۹۴.
- [17] مقدس، م. س. کمال زاده، س. عربی، بهینه‌سازی نانوذره مونت موریلونیت در حذف قلع از پساب. کاربرد شیمی در محیط‌زیست، ۲۰۲۰.
- [18] Kisomi, A.S. et al. Nanopowder synthesis of novel Sn (II)-imprinted poly (dimethyl vinylphosphonate) by ultrasound-assisted technique: Adsorption and pre-concentration of Sn (II) from aqueous media and real samples. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018. 4 : ۴p. 129-136.
- [19] Salehi, M.B., A.M. Moghadam, and K. Jarrahan, Effect of network parameters of preformed particle gel on structural strength for water management. *SPE Production & Operations*, 2020. 35(02): p. 362-372.
- [20] Varaprasad, K., et al., A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Materials Science and Engineering: C*, 2017. 79: p. 958-971.
- [21] Zhou, G., et al., Rapid and efficient treatment of wastewater with high-concentration heavy metals using a new type of hydrogel-based adsorption process. *Bioresource technology*, 2016. 219: p. 451-457.
- [22] Maswal, M., O.A. Chat, and A.A. Dar, Rheological characterization of multi-component hydrogel based on
- [2] Tayang, A. and L. Songachan, Microbial bioremediation of heavy metals. *Current Science*, 2021. 120(6): p. 00113891.
- [3] Wang, H. and M.T. Matsushita, Heavy metals and adult neurogenesis. *Current opinion in Toxicology*, 2021. 26: p. 14-21.
- [4] Organization, W.H., Inorganic Tin in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2004. publication WHO/SDE/WSH/03.04/115.
- [5] Greenwood, N. and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements 2nd Edition*. 1997: Butterworth-Heinemann.
- [6] Lehmler, H.-J., et al., Environmental tin exposure in a nationally representative sample of US adults and children: The National Health and Nutrition Examination Survey 2011–2014. *Environmental Pollution*, 2018. 240: p. 599-606.
- [7] Kamali, A.R., Thermokinetic characterisation of tin (II) chloride. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014. 118: p. 99-104.
- [8] Tran, T.-K., et al., Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process. *International Journal of hydrogen energy*, 2017. 42(45): p. 27741-27748.
- [9] Al-Rashdi, B., D. Johnson, and N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination*, 2013. 315: p. 2-17.
- [10] Ahmadpour, A., et al., Rapid removal of heavy metal ions from aqueous solutions by low cost adsorbents. *International journal of global environmental issues*, 2012. 12(2-4): p. 318-331.
- [11] Holt, P.K., et al., A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002. 211(2-3): p. 233-248.
- [12] Alyüz, B. and S. Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion

- using a glass micromodel. *Applied Clay Science*, 2018. 163: p. 186-19.°
- [30] Bediako, J.K., et al., High-performance and acid-tolerant polyethylenimine-aminated polyvinyl chloride fibers: fabrication and application for recovery of platinum from acidic wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019. 7 (1):p. 102839.
- [31] Jafarigol, E., et al., Tough dual-network GAMAAX hydrogel for the efficient removal of cadmium and nickel ions in wastewater treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021. 94: p. 352-360.
- [32] Igberase, E. and P. Osifo, Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. 26: p. 340-347.
- [33] Dada, A., et al., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of applied chemistry*, 2012. 3(1): p. 38-45.
- [34] Wu, F.-C., R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 2009. 150(2-3): p. 366-373.
- [35] Víctor-Ortega, M., J. Ochando-Pulido, and A. Martínez-Férez, Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: kinetics and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 2016. 160: p. 136-144.
- [36] Karchoubi, F. and H. Pahlevani, A review on nanocomposite hydrogels: rheology, morphology, and applications. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 2019. 3(3): p. 3-38.
- carboxymethyl cellulose: insight into its encapsulation capacity and release kinetics towards ibuprofen. *Colloid and Polymer Science*, 2015. 293(6): p. 1723-1735.
- [23] D'arrigo, G., et al., Hyaluronic acid methacrylate derivatives and calcium alginate interpenetrated hydrogel networks for biomedical applications: physico-chemical characterization and protein release. *Colloid and Polymer Science*, 2012. 290(15): p. 1575-1582.
- [24] Aqcheli, F., et al., Synthesis of a custom-made suspension of preformed particle gel with improved strength properties and its application in the enhancement of oil recovery in a micromodel scale. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021. 207: p. 109108.
- [25] Mohammadi, S., et al., Hydrogel swelling properties: comparison between conventional and nanocomposite hydrogels for water shutoff treatment. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2015. 10(5): p. 743-753.
- [26] Wang, H., J. Wei, and G.P. Simon, Response to osmotic pressure versus swelling pressure: comment on “bifunctional polymer hydrogel layers as forward osmosis draw agents for continuous production of fresh water using solar energy”. *Environmental science & technology*, 2014. 48(7): p. 4214-4215.
- [27] Salehi, M.B., M. Soleimanian, and A.M. Moghadam, Examination of disproportionate permeability reduction mechanism on rupture of hydrogels performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019. 560: p. 1-8.
- [28] Rajaei, S., et al., Nanocomposite hydrogels adsorption: Experimental investigation and performance on sandstone core. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017. 159: p. 934-941.
- [29] Rahimi, S., M. Habibian, and M.B. Salehi, Effect of polymer molar mass and montmorillonite content on polymer flooding