

تحضير وتشخيص بوليمر كلابي جديد مشتق من (بارا امينو بنزوك اسد) و(البايوريت) مع (الفورمالديهايد) ودراسة كفاءته الاستخلاصية اتجاه بعض ايونات العناصر

خالدة عباس عمران الجنابي

زهراء عبد الكريم طاوور حسوني

قسم الكيمياء/كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) /جامعة بغداد

استلم في:30/اذار/2016، قبل في:17/نيسان/2016

الخلاصة

تضمن البحث تحضير بوليمر ثلاثي جديد (p-ABBF) من تكثيف (p-AB) (p-amino benzoic acid) و (B) (Biuret) مع (F) (Formaldehyde) وينسب مولية (1:1:3) على التوالي للمواد المتفاعلة وبوجود حامض الهيدروكلوريك كوسط للتفاعل عند درجة حرارة (130±2°C) شخص البوليمر المحضر بالطرائق الطيفية التي تضمنت طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) , طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR) , فضلاً عن التحليل الدقيق للعناصر وتم قياس اللزوجة الجوهرية وتم دراسة البوليمر حرارياً بواسطة تقنية التحلل الحراري الوزني (TGA) والتحلل الحراري الكالومتري (DSC) لمعرفة الاستقرار الحراري للبوليمر المحضر. واجري التحقق في خصائص سطح الراتنج وذلك بدراسة مورفولوجية السطح باستعمال المجهر الالكتروني الماسح (SEM). درست الكفاءة التحليلية للراتنج المحضر باستعمال طريقة الوجبة على العديد من ايونات العناصر الثنائية والثلاثية التي شملت (²⁺Cu, ²⁺Ni, ²⁺Co, ²⁺Zn, ²⁺Cd, ³⁺Cr) إذ ابدت هذه العناصر استجابة عالية للبوليمر وعليه تمت دراسة الايونات مع البوليمر من حيث تأثير زمن المعاملة والدالة الحامضية على سعة التحميل للراتنج المحضر مع تثبيت العوامل الاخرى كدرجة الحرارة وتركيز الايونات المدروسة وكمية الراتنج , وقد كانت سعة التحميل القصوى للراتنج (p-ABBF) هي: (²⁺Cu=6.5, ²⁺Ni=5.5, ²⁺Co=7.4, ²⁺Zn=6.5, ²⁺Cd=5.5, ³⁺Cr=9.8) وكذلك دراسة قابلية استعادة الايونات من الراتنج (p-ABBF) باستخدام حامض النتريك كعامل شافط , وكانت نتيجة الاستعادة عند 24 ساعة من المعاملة هي :- (²⁺Co=32.8, ²⁺Zn=75.2, ²⁺Cd=68.4, ³⁺Cr=12.3, ²⁺Cu= 50.6, ²⁺Ni=45).

الكلمات المفتاحية: - بارا امينو بنزوك اسد , بايوريت , فورمالديهايد , راتنج كلابي .

المقدمة

إن تلوث المياه بواسطة أيونات المعادن السامة تشكل مشاكل جدية لتأثيرها في حياة الكائنات الحية المختلفة لكونها سامة بتركيز قليلة [1]، وهناك تقنيات وعمليات مختلفة استعملت لنقل من تركيز أيونات المعادن السامة في المياه، ومنها معالجات بايولوجية، وعمليات الأغشية، وعمليات أكسدة متقدمة، وتقنيات كيميائية والكروكيميائية، وعمليات الإدمصاص، هذه التقنيات كلها شائعة لازالة أيونات المعادن السامة [2]، ولكن من أهم ما ركز عليه الباحثون هو استعمال الراتنجات الكلابية لازلة أيونات المعادن السامة بسبب امكانية إعادة تنشيطها مره أخرى، وسهولة عملها، ولها قابلية ادمصاص عالية، وكفاءتها، وانتقائيتها لبعض أيونات المعادن السامة، كما ان بعضها تعد راتنجات انتقائية إذ انها مصممة لامتلاك تخصص عالٍ لأيون معين أو مجموعة أيونات، هذه الأنواع من الراتنجات تمتاز الأيونات الفلزية من خلال امتلاكها تداخلات أيونية وتناسقية بدل التداخلات الألكتروستاتيكية البسيطة في المبادلات الأيونية التقليدية [3,4]، وعلى هذا الأساس فإن الراتنجات الكلابية تمتلك انتقائية أكبر من المبادلات الأيونية التقليدية.

تعرف الراتنجات الكلابية بأنها اساساً بوليمرات عضوية تحتوي على مجاميع فعالة تحتوي في تركيبها على ذرات مانحة للالكترونات لها القابلية على التناسق وتكوين معقدات مع مختلف أيونات العناصر الفلزية ومن الأمثلة عليها مجاميع الهيدروكسيل (-OH) أو الأمين (-NH₂) أو الكاربوكسيل (-COOH) أو الأليزوميثين (C=N) أو الكاربونيل (C=O).

أو السلفونات (O=S=O) أو المجاميع المشتقة من حامض الفسفوريك (H₃PO₄)، وبشكل عام فإن الذرات غير المتجانسة مثل (O,N,S,P) وغيرها تشكل الأساس في المواقع الكلابية في هذه الراتنجات التي لها القدرة على فصل الأيونات من محاليلها المخففة. إن انتقائية هذه الراتنجات تجاه الفلزات تعتمد على طبيعة الليكاندات فيها وقيمة الأس الهيدروجيني. وتعد هذه التقنية من التقنيات الصديقة للبيئة وتستخدم أيضاً في معالجة الفضلات المشعة الناتجة من محطات الطاقة النووية [5].

كما قام Masaram [6] من تحضير راتنج كلابي من Methylene Diamine Formaldehyde, Salicylic Acid, Hexa واستعمل في فصل ايونات العناصر باستعمال طريقة العمود. ووجد ان هذا الراتنج له انتقائية عالية باتجاه ايونات Fe⁺³, Cu⁺², Ni⁺² أكثر من ايونات Co⁺², Cd⁺², Zn⁺², Pb⁺².

وقد اثبت Magesh وجماعته [7] ان الراتنج المحضر من تفاعل Formaldehyde, Urea, Anthralic Acid اهميته في عزل وفصل ايون من خليط من الايونات.

كما قام Shareef وجماعته [8] من تحضير راتنج كلابي عن طريق البلمرة التكتيفية الباراهيدروكسي بنزالديهايد والبايوريت مع الفورمالديهايد في وسط قاعدي، وتم تشخيص البوليمر طيفياً بواسطة FT-IR و¹H-NMR واستعمال DSC في دراستها حرارياً واستعملت طريقة الوجة في دراسة خصائص هذا الراتنج تجاه الايونات (Pb⁺², Ni⁺², Hg⁺²)، وقد اعطى هذا الراتنج انتقائية اتجاه ايون الزئبق (Hg⁺²) مقارنة مع ايون النيكل Ni⁺² وايون الرصاص Pb⁺².

كما استطاع Dhore وجماعته [9] من تحضير ودراسة راتنج كلابي (4-ASA-U-F) وذلك من تكاثف البارامينو ساليك اسد مع اليوريا والفورمالديهايد في وسط حامضي وتم تشخيص البوليمر طيفياً بواسطة FT-IR و(¹H and ¹³C-NMR) وتم التعرف على الصفات المورفولوجية لسطح الراتنج ودرست قابلية انتقائية للتبادل الايوني في دوال حامضية مختلفة وبطريقة الوجة وقد اعطى هذا الراتنج انتقائية عالية اتجاه الايونات بالترتيب الآتي Ni⁺²>Hg⁺²>Zn⁺²>Co⁺²>Pb⁺²>Cd⁺²

2- الجانب العملي

المواد المستعملة: استعملت في هذا البحث المواد التالية: بارامينو بنزوك اسد، بايوريت، فورمالديهايد 37%، وشذحامض الهيدروكلوريك، هيدروكسيد الصوديوم، حامض النتريك، داي ميثيل سلفوكسايد، املاح الكلوريدات لكل من النحاس والكوبلت والكاديوم والنيكل والزنك والكروم لتحضير ايونات هذه العناصر واستعملت بدون اعادة بلورة.

الاجهزة المستعملة: جرى استعمال عدة اجهزة مطيافية مثل الاشعة تحت الحمراء (FT-IR)، وجهاز طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR)، وجهاز التحليل الدقيق للعناصر وجهاز الامتصاص الذري (A.A.) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) ومسعر المسح التفاضلي (DSC).

تحضير الراتنج البوليمري (p-ABBF)

يتألف نظام التفاعل من دورق دائري ثلاثي العنق مزود بمكثف وفتحة للاضافة ومحرار , مزج في الدورق بارا امينو حامض البنزوك (0.1 mole) مع البايوريت (0.1mole) وفورمالديهايد (0.3mole) واضيف الى مزيج التفاعل 2M HCL (200ml) ثم وضع الدورق في حمام زيتي على مسخن مزود بمحرك مغناطيسي واجري التفاعل عند درجة حرارة $130 \pm 2^\circ\text{C}$ لمدة (5h) وبعد انتهاء التفاعل تكون محلول رائق ذا لون بني محمر بعد تبريده سكب على مجروش الثلج وترك لليوم التالي مع التحريك المستمر, تكون راسب اصفر تم غسله بالماء المقطر البارد ثم جفف الناتج وتم اعادة تنقيته باذابته بمحلول (8% NaOH) رشح وتم اعادة ترسيبه باضافة محلول بارد HCL /dstill (v/v%) 1:1. water[10] وكانت الاضافة تدريجية مع التحريك المستمر كررت هذه العملية مرتين , تم ترشيح الناتج وغسل عدة مرات بالماء الحار وجفف بالهواء وتم طحنه وحفظ فوق السليكا جل في (descator) واجري له قياس طيف الاشعة تحت الحمراء والشكل رقم (1) يبين الصيغة التركيبية للبوليمر.

تحضير المحاليل القياسية للعناصر

حضرت المحاليل القياسية باذابة الأوزان اللازمة من كلوريدات الفلز في أقل كمية ممكنة من الماء اللأأيوني مع اضافة 2 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم اكمل الحجم اللازم بالماء اللأأيوني الى 500 مل. ثم خففت حجوم معينة من محاليل هذه الأيونات لتعطي تركيز 100 ppm لكل أيون وفي دوال حامضية مختلفة وقد استعمل الماء اللأأيوني في كل عمليات التحضير التحليلية [11] وقد ضبطت الدالة الحامضية باستعمال محلول حامض الهيدروكلوريك ومحلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (1 مولاري) لكل منهما .

القياسات التحليلية لكفاءة الراتنج الكلابي

استعملت طريقة الوجبة Batch method [12] (وهي احدى الطرائق المستعملة في القياسات التحليلية لمعرفة كفاءة الراتنج الكلابي لسحب الايونات الفلزية بتأثير دالة حامضية معينة وزمن محدد ووزن محدد) في حساب سعة تحميل كل راتنج إذ تم رج (0.1g) من الراتنج الجاف مع (10ml) من المحلول المائي لأيون العنصر بتركيز (100ppm) عند مدى الدالة الحامضية لكل أيون، والتي تراوحت ما بين (2-6) ويعتمد الحد الأعلى على الدالة الحامضية الحرجة التي يبدأ عندها أيون العنصر بالترسب على هيئة هيدروكسيد.

أجريت عملية المعاملة لمدد زمنية تراوحت بين (0.5h-24h) باستعمال هزاز كهربائي عند درجة حرارة المختبر (25°C) ثم رشحت المحاليل وعين تركيز العنصر في الراشح بواسطة مطيافية الامتصاص الذري, ولقد عدت النتائج لأعلى زمن معاملة أي (24h) بأنها اعلى سعة تحميل Maximum loading capacity لكل عنصر.

استعادة الأيونات من الراتنج المحمل

تمت عملية تنشيط الراتنج بواسطة رج (0.1 غم) من الراتنج مع محاليل أيونات العناصر لمدة (24 ساعة) بعد ذلك تم ترشيح المحلول , وقياس تركيز أيونات الفلز في المحلول ومنها تم حساب سعة تحميل الراتنج (كمية الأيونات المرتبطة مع الراتنج) بعدها تم رج الراتنج نفسه بعد تجفيفه بالهواء مع (10 مل) من (حامض النتريك تركيزه 3 مولاري) وأجريت هذه العملية على عدد من العينات ولفترات زمنية مختلفة , ثم قيست تراكيز أيونات كل عنصر في محلول الحامض بعد ترشيح الراتنج منه، وذلك بواسطة مطيافية الامتصاص الذري اللهبى باستعمال محاليل منحنى معايرة للعنصر محضرة باستعمال الحامض بالتركيز نفسه، ومن معرفة سعة التحميل وحساب تركيز أيونات العنصر المستعاد من الراتنج يتم حساب النسبة المئوية للاسترجاع [13].

النتائج والمناقشة

تشخيص الراتنج (p-ABBF)

تم التشخيص بواسطة الطرائق الآتية :- طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) , طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) , والتحليل الدقيق للعناصر وتم قياس اللزوجة الجوهرية ودراسة البوليمر حرارياً بواسطة تقنية التحلل الحراري الوزني (TGA) والتحلل الحراري الكالومتري (DSC) لمعرفة الاستقرار الحراري للبوليمر المحضر ودراسة مورفولوجية السطح بواسطة (SEM).

طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للراتنج (p-ABBF)

سجل طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمر المحضر ضمن المدى $(400 - 4000) \text{cm}^{-1}$ كما موضح في الشكل (2) قيم ومواقع حزم الامتصاص لهذا الراتنج.

اذ اظهر المركب (p-ABBF) حزمة امتصاص عريضة عند المنطقة 3357cm^{-1} تعود لتردد مط الاصرة (-NH) في (Ar-NH_2) والتي تتضمن تكوين اصرة هيدروجينية مع $[\text{Ar-COOH}]_{14}$, كما اظهر حزمة امتصاص ضعيفة عند المنطقة 3014cm^{-1} التي تعود الى (-NH- amine) وهي تشير الى (-NH-) الوسطية والتي تظهر في سلسلة البوليمر الثلاثي [15], وظهور حزمة امتصاص ضعيفة عند تردد 2372cm^{-1} تعود الى (>NH) المندمجة مع الهيدروكسيل. وظهور حزمة امتصاص عند 2954cm^{-1} تعود لتردد مط مجموعة المثلين (-CH₂-) في السلسلة البوليمرية [16], وظهور حزمة امتصاص عند 2848cm^{-1} تعود لتردد مط الاصرة (C-H) في الحلقة الاروماتية [17], كما اظهر حزمة امتصاص حادة عند المنطقة 1693cm^{-1} تعود لتردد مط الاصرة (C=O) الكربوكسيلية الحامضية. وظهور حزمة امتصاص حادة عند المنطقة 1606cm^{-1} تعود لتردد مط مجموعة (>C=O) التي تعود للبايوريت. كما اظهر حزمة امتصاص حادة متوسطة عند المنطقة 1560cm^{-1} تعود لتردد حني مجموعة N-H (H) العائدة الى (Ar-NH_2) . ظهور حزمة امتصاص حادة عند المنطقة 1527cm^{-1} تعود لتردد حني مجموعة (N-H) العائدة الى مجموعة الاميد الثانوي. [18]

وظهور حزمة امتصاص عند 1437cm^{-1} تعود لتردد مط الاصرة (>C=C<) في الحلقة الاروماتية. اما التعويض الرباعي على حلقة البنزين تم اثباته بواسطة ظهور قمم متوسطة عند الترددات (1176,960,841) الذي يعود الى حني الاصرة (C-H). [19].

طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H- N.M.R.)

أجريت تحاليل الرنين النووي المغناطيسي للبوليمر المحضر باستخدام مذيب (DMSO) اذ أظهرت نتائج التشخيص تداخل قمم ذرات الهيدروجين للمركب البوليمري بسبب تداخل السلاسل البوليمرية مما يؤدي الى تبادل تأثير مجال ذرات الهيدروجين مع بعضها كما يتضح في الشكل (3) ومن خلال دراسة طيف (¹H- NMR) للمركب (p-ABBF) لوحظ ظهور اشارة ضعيفة عند الموقع (8.87ppm) والتي تعود الى بروتون الكربوكسيلية العائدة لمجموعة (Ar-COOH) [20].

وكذلك ظهور حزمة احادية عند الموقع (7.36ppm) والذي يعود الى بروتون (d) العائدة لمجموعة NH- الوسطية)

وذلك بسبب وقوعها بين مجموعتين كاربونيل اللتان تعملان على امتداد الرزونانس لمدى اكثر من البروتون (C) العائد لمجموعة ($\text{C}-\text{NH}$) [21] اي يظهر امتصاص بشكل حزمة ثلاثية عند المنطقة (ppm) 4.11-4.76 للبوليمر.

وظهور حزمتين احادية (a,b) في المواقع (6.88-7.26)ppm تعود الى بروتونات الاروماتية . ولوحظ ظهور حزمة احادية عند الموقع (3.66)ppm تعود الى بروتونات (-NH₂) لمجموعة (Ar-NH₂). واخيرا ظهور حزمة ثنائية عند المنطقة (2.87-3.05)ppm العائدة الى بروتونات (-CH₂) المثيلية الجسرية.

التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.) Elemental Micro Analysis

اجري التحليل الدقيق للعناصر للراتنج البوليمر المحضر وكانت النتائج المحسوبة نظريا مقارنة للنتائج العملية وكما يلي :-
(F) C=59.52 % و (Cal) C=58.33 , (F) H=5.022 % و (Cal) H=4.86 و (F) N=14.357% و (Cal) N=14.58% .

دراسة مورفولوجية السطح بواسطة (SEM)

باستعمال المجهر الالكتروني الماسح (SEM) وعند درجات تكبير مختلفة كما في الشكل (4) تمكنا من التعرف على المميزات المورفولوجية والمميزة لسطوح الراتنج البوليمري المحضر. اذ يؤدي (SEM) دوراً أساسياً في فهم طبيعة هذه المواد من المعلومات التي تم جمعها من صور (SEM) لسطح الراتنج المحضر لوحظ وجود مكورات (Spherulites) وهي عبارة عن تشكيلات معقدة متعددة البلورات تعطي السطح نعومة وهذا يشير الى الطبيعة البلورية لهذا الراتنج , وان

وجود الصفة البلورية تعتمد على طبيعة الحامضية للمونيمر وكذلك وجود (Fring model) وهي حالة انتقالية ما بين الطور المتبلور (Crystalline) والطور غير المتبلور (Amorphous) لسطح متراس يحتوي على حفر عميقة [22]. وان هذا الراتنج يظهر صفات غير متبلورة بشكل كبير لذلك كانت سعة التحميل عالية لايونات الفلزات .

الاستقرارية الحرارية للراتنج البوليمري المحضر

تمت دراسة الاستقرارية الحرارية للراتنج البوليمري باستعمال التحلل الحراري الوزني ذي الحرارة المتغيرة (TGA) والتحلل الحراري الكالومترى (DSC) ويشير الشكل (5) الى منحنيات التحلل الحراري الوزني والكالومترى. ومن خلال المعلومات التي تم الحصول عليها من منحنى TGA و DSC وكما مبين في الجداول (1) و (2) على التوالي من يتضح ان البوليمر يتمتع بدرجة استقرار حراري عالٍ والسبب يعود الى وجود مجاميع $(-NH_2)$, $(-COOH)$ التي تتفاعل اثناء التسخين مكونة بوليمر متشابك ذو روابط أميدية ذات استقرار حراري عالٍ [23].

ايجاد اللزوجة الجوهرية للبوليمر المحضر

قيست لزوجة البوليمر المحضر في هذه الدراسة باستعمال فسكوميتير من نوع (ubbelhode viscometer) إذ استعمل DMSO لاذابة الراتنج البوليمري المحضر وعند درجة حرارة $30^\circ C$. تم حساب اللزوجة النسبية المستحصلة لكل محلول وتحويلها الى لزوجة نوعية ولزوجة مختزلة وفي الجدول رقم (3) يدون قيم اللزوجة النسبية واللزوجة النوعية واللزوجة المختزلة واللزوجة الجوهرية والتي تم تعيين قيمها عملياً من الرسم البياني بين اللزوجة المختزلة والتركيز للراتنج البوليمر المحضر وكما في الشكل (6) وان تقاطع المنحني مع المحور الصادي عندما تكون قيمة التركيز مساوية للصفر هي تمثل القيم العملية للزوجة الجوهرية.

القياسات التحليلية لدراسة كفاءة الراتنج الكلابي المحضر

دراسة انتقائية الراتنج اتجاه العناصر والعوامل المؤثرة فيها

جرت دراسة انتقائية الراتنج المحضر تجاه أيونات العناصر باستعمال محاليل قياسية عند أعلى زمن معاملة وهو (24) ساعة وهو الزمن اللازم لقياس السعة القصوى للتحميل وعند أعلى دالة حامضية ممكنة لمحلول الأيون الفلزي يكون فيها هذا الأيون بشكل رائق وغير متعكر اعتماداً على نوع الأيون المدروس , وضبطت درجة الحرارة عند درجة حرارة المختبر .

وهناك الكثير من العوامل التي تؤثر في ارتباط هذه الأيونات بالراتنج ومنها :

1- زمن المعاملة 2- الدالة الحامضية 3- درجة الحرارة 4- حجم الأيون المرتبط بالراتنج 5- شحنة الأيون ولكن من أهمها هي تأثير زمن المعاملة وتأثير الدالة الحامضية , إن تأثير زمن المعاملة في الكفاءة التحليلية للراتنج جرت بمعاملة (0.1g) من الراتنج مع محاليل أيونات الفلزات المختلفة واختيرت الأزمان الآتية كأزمان معاملة لهذه الدراسة (24 , 10 , 3 , 1 , 0.5) ساعة ولكل قيمة من قيم الدوال الحامضية التي جرت بها الدراسة لتحديد سعة التحميل عند زمن التوازن (Equilibrium Time) وهو الوقت الذي يصبح فيه مقدار التغيير في سعة التحميل قليلاً أو معدوماً , أما تأثير الدالة الحامضية فقد درست سعة التحميل للراتنج من كل أيون عند مختلف الدوال الحامضية لمعرفة تأثير الدالة الحامضية على سعة التحميل واستعمال حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم لضبط الدالة الحامضية .

دراسة الكفاءة التحليلية للبوليمر [p-ABBF]:

استعملت طريقة الوجبة في دراسة الكفاءة التحليلية للبوليمر [p-ABBF] اتجاه عدد من الأيونات التي تمت دراستها وتشمل هذه الأيونات $(Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+})$ وتم تعيين تركيز الأيونات في هذه المحاليل بتقنية مطيافية الامتصاص اللهيبي بعد رج (10ml) من محلول الأيون المدروس ذي التركيز (100ppm) مع (0.1g) من البوليمر ولمدة 24 ساعة , وقد أبدت الأيونات استجابة كبيرة اتجاه البوليمر لذلك درست الأيونات بالتفصيل .

أولاً: تأثير زمن المعاملة في السعة القصوى لتحميل البوليمر [p-ABBF]

تمت دراسة تأثير زمن المعاملة في كفاءة تحميل البوليمر [p-ABBF] في استخلاص أيونات العناصر المدروسة إذ لوحظ انه بزيادة زمن المعاملة لمحاليل الأيونات المدروسة تزداد سعة التحميل للبوليمر , وإن الأيونات تصل حالة الاتزان بعد مرور (10) ساعة تقريباً ويصبح مقدار زيادة سعة تحميل قليلاً حتى بلوغ (24) ساعة من المعاملة, ويبين الجدول (4) والأشكال (7) و(8) و(9) و(10) و(11) و(12) تأثير زمن المعاملة على سعة تحميل البوليمر [p-ABBF] للأيونات $(Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+})$ في الدوال الحامضية المدروسة .

ثانياً: تأثير الدالة الحامضية في الكفاءة التحليلية للبوليمر [p-ABBF]

أظهرت الدراسة أن الدالة الحامضية ذات تأثير كبير في سعة تحميل الراتنج لجميع الأيونات المدروسة , فقد لوحظ بصورة عامة أن أعلى سعة تحميل للراتنج لهذه الأيونات تكون عند أعلى دالة حامضية مستعملة في دراسة كل أيون في كل الأزمنة وكما موضح في الجدول (4) والأشكال (13) و(14) و(15) و(16) و(17) و(18).

استعادة الأيونات

درست عملية إعادة تنشيط الراتنج [p-ABBF] المرتبط بأيونات $(Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+})$, إذ أظهرت الدراسة أن زيادة زمن المعاملة مع حامض النتريك $(3M HNO_3)$ يزيد من النسبة المئوية للأسترجاع (%Recovery) . كما في الجداول (5) والشكل (19).
يمكن ترتيب الأيونات المختلفة نسبة الى استعادتها على النحو الآتي عند ثبوت تركيز الحامض المستعمل وزمن المعاملة] $Cr^{3+} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2}$ إذ بلغت اقصى استعادة الى الزنك واقل نسبة استعادة لعنصر لكروم.

المصادر

1. Shukla, S.R ; Pia ,R.S.and Shendarkar A.D.,(2006), Absorption of Ni(II) Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres .Sep Purif Technol. 47,(7-147).
2. Ning, R.Y. ; (2002), Desalination , Arsenic removal by reverse osmosis, 143,(237-241).
- 3.Chunmei ,Niu and Wenhui, Wu,(2007), Sep.Purif Technol.,Absorption of heavy ions from ,aqueous solution by crosslinked carboxymethyle konjac glucomannan 141, (209-214).
4. Harland, C.E.,(1994), Ion exchange: Theory and Practice. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 285.
5. Beauvais, RA. and Alexandratos, SD, (1998), polymer supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview, React Funct polym,36,(113-123).
6. Masram, D.T; Kariya, K.P. and Bhave, N.S., (2007), Synhtesis of resin I: salicylic acid, hexamethylene diamine and formaldehyde and ion-exchange prooerties, e-polymers, 75,(1-12).
- 7.C. Magesh; Vijayakumar, C.T. and Karunakaran, M., (2010), Anthranilic acid-urea-formaldehyde terpolymer resin and their ion-exchange properties, Int. J. Chem. Appl, 2,1, (21-32).
- 8.Shareef, et al.; (2013), Preparation and Analytical Properties of 4-Hydroxybenzaldehyde, Biuret and Formaldehyde Terpolymer Resin,Orinet. J. Chem., 29,4, 1391.
- 9.Dohre,M.S. et al.; (2014),Removel of Toxic Metal Ions from Water Using Chelation Terpolymer Resin as a Fuction of Different Concentration Time and pH, ISRN Polymer Science, 11, 873520.
- 10.Riswan Ahmed MA et al.; (2010),Synthesis, Characterization, Metal Ion Binding Capacities and Applications of aTerpolymer Resin of Anthranilic acid/Salicylic acid/Formaldehyde, Iranian polymer Journal, 19,8,(635-646).

11. Bowers, E.;(1971),Water Quality and Treatment,Prepared by the American water association inc. 20.
12. Hana, E. M.; Taha,A.Al-Derzi A.; Al-Kass, M. N. Khalaf and Adam G.A., (1998),5 th SRC Conference Proceedings .Baghdad-Iraq, 2 ,(21-233).
- 13.Al-Bayati ,TH.F.:(2008),M.Sc.Thesis, University of Tikrit , Iraq 64, 67.
14. Burkanudeen, A. R. ;Azarudeen;R. S.; Ahamed, M. A. R.; and Gurnule, W. B. ,(2011),Kinetics of thermal decomposition and antimicrobial screening of terpolymer resins,"Polymer Bulletin,67,8,(1553- 1568).
- 15.A. Vogel I; (1989), Text Book of Practical Organic Chemistry, Longman Scientific and Technical, London,UK.
16. Kemp, W.; (1975), Organic Spectroscopy, Macmillan Press, Hong.
- 17.VogelAI; (1989),Quanntitative Inorganic Analysis, Longman,London.
18. Butoliya ,S. S.; Gurnule, W. B. and Zade, A. B.,(2010),Study non-isothermal decomposition and kinetic analysis of dihydroxybenzoic acid-melamine-formaldehyde copolymer,E- J Chem,7,3,(1101-1107).
- 19.Gurnule, Wb; Butoliya, SS. and Zade, AB, (2009), Terpolymer resin VIII, Chelation ion exchanger properties of 2,4-dihydroxybenzophenon-oxamide-formaldehyde terpolymer resins, J Apple Poly Sci.113,1-9
- 20.Kalsi, PS,(1995) Spectroscopy of Organic Compound,2nded., New Age International , New Delhi.
21. Karunakaran, M. et al.,(2011),Terpolymer Resin-II-Thermal and metal ion binding properties of resorcinol-thiourea-formaldehyde terpolymer resin, International Journal of Engineering Scinece and Technology,3,1 ,(162-176).
- 22.Shah ,BA.; Shah, AV and Shab, BA, (2008), Metal ion uptake bychelating resin derived from o-substituted benzoic acid and its synthesis, characterization and properties, Macromol Symp, 274,(81-90).
- 23.Mohammed, A.Muter,(2014),The Study of the Development of Natural Rubber Blends using Different Types of Polymers and Fillers on Mechanical and Chemical Properties of the Vulcanizates,Journal of Natural Research, 4,24,(60-73).

الجدول (1) التحليل الحراري الوزني

Copolymers	Polymer Onset Decomposition Temperature (POD)	Decomposition temperature after ten minuts(Td ¹⁰)	Temperature of Compleat polymer Pyrolysis (TCP)
p-ABBF	178	202	592

الجدول (2) التحليل الحراري الكالومتري

Copolymers	Glass transation temperature (T _g) °C	Crystallization temperature (TC) °C	Cross linking temperature °C (T _{cro})
p-ABBF	145	245.4	436.5

الجدول (3) يدون قيم اللزوجة النسبية واللزوجة النوعية واللزوجة المختزلة واللزوجة الجوهرية للراتنج البوليمري المحضر.

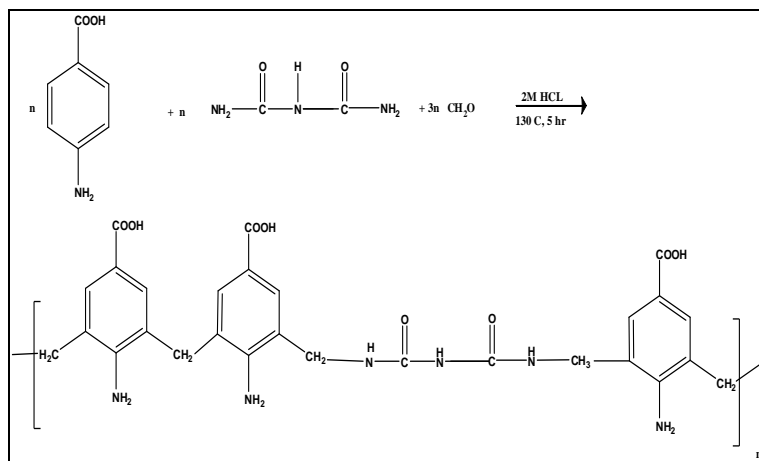
Polymer	C	T _{sec}	η _{rel}	η _{sp}	η _{red}	[η],dL/g
p-ABBF	0.03	102	1.03	0.03	1	0.879
	0.05	105	1.06	0.06	1.2	
	0.07	108	1.09	0.09	1.285	
	0.1	113	1.14	0.14	1.4	

الجدول (4) عدد مليغرامات أيونات ($Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}$) المسحوبة من قبل (0.1g) من البوليمر [p-ABBF] كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة

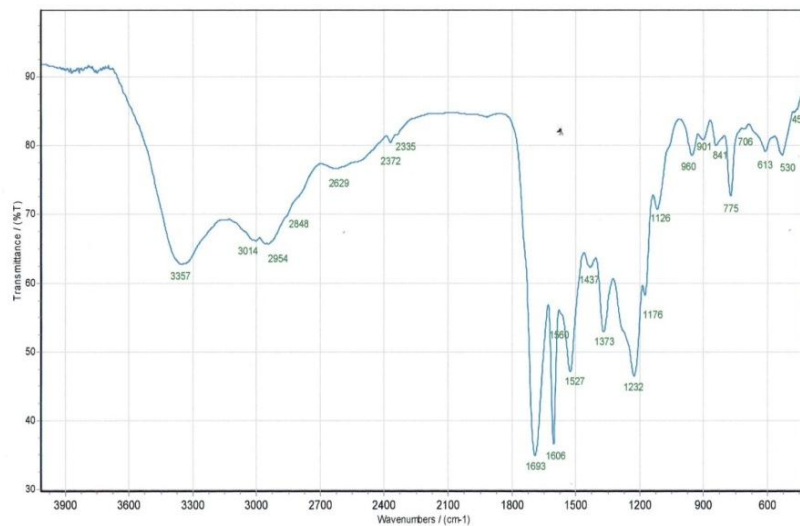
Ions	PH	loading Capacity mg/g resin				
		Time (hr.)				
		0.5	1	3	10	24
Co^{2+}	2	1.8	2.3	3.6	4.4	5.6
	4	2.7	3.9	5	6.3	6.8
	6	3.2	4.7	6.5	7.2	7.4
Ni^{2+}	2	1.3	2.2	3	3.9	4.6
	4	1.7	2.5	3.4	4.6	5.4
	6	2.1	2.9	4.3	5.8	6.5
	7	2.5	3.7	5.1	6.5	7.3
	8	3.1	4.9	5.9	6.9	7.6
Cu^{2+}	2	0.9	1.7	2.2	2.7	3
	4	1.9	2.5	2.9	3.5	3.6
	6	2.9	3.9	4.4	5.8	6.5
Zn^{2+}	2	1.1	1.8	2.3	2.8	3.1
	4	1.7	2.4	3.9	4.4	4.5
	6	2	3.1	4.5	6.1	6.5
Cd^{2+}	2	2.4	3.8	4.2	5.1	5.3
	4	3	4.1	4.4	5.2	5.4
	6	3.3	4.5	4.8	5.4	5.6
Cr^{3+}	3	1.1	1.3	2.4	2.6	2.8
	4	2.2	3.2	4.3	4.6	5.7
	6	5.3	5.8	6.2	6.5	6.8
	7	9	9.3	9.5	9.6	9.8

الجدول (5) نسبة أسترجاع الأيونات من البوليمر [p-ABBF] عند أزمان معاملة مختلفة .

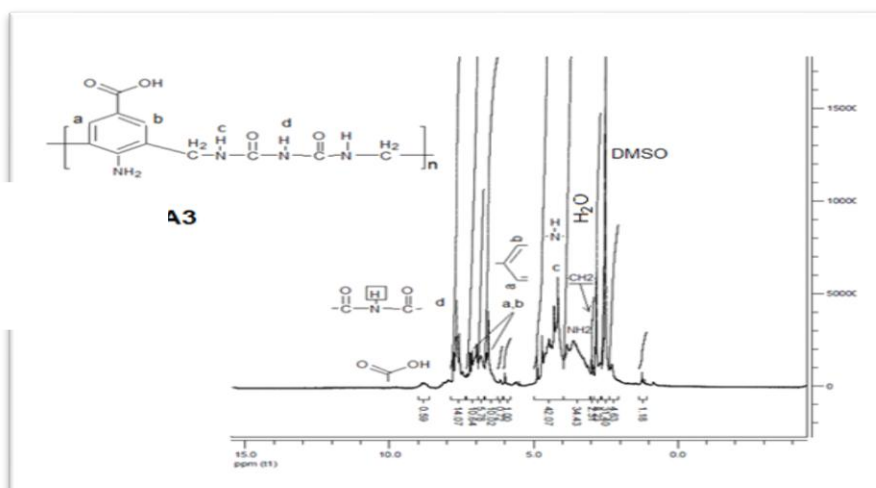
زمن المعاملة (ساعة)	نسبة الاسترجاع %					
	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}
0.5 hr	4.4	21.8	22.5	61.1	27.5	19.3
1 hr	5.1	23.6	31.4	64.8	33.2	24.4
3 hr	9.6	27.7	36.2	66.5	45.3	32.6
10 hr	11.3	30.5	43.4	74.4	64.1	48.2
24 hr	12.3	32.8	45	75.2	68.4	50.6



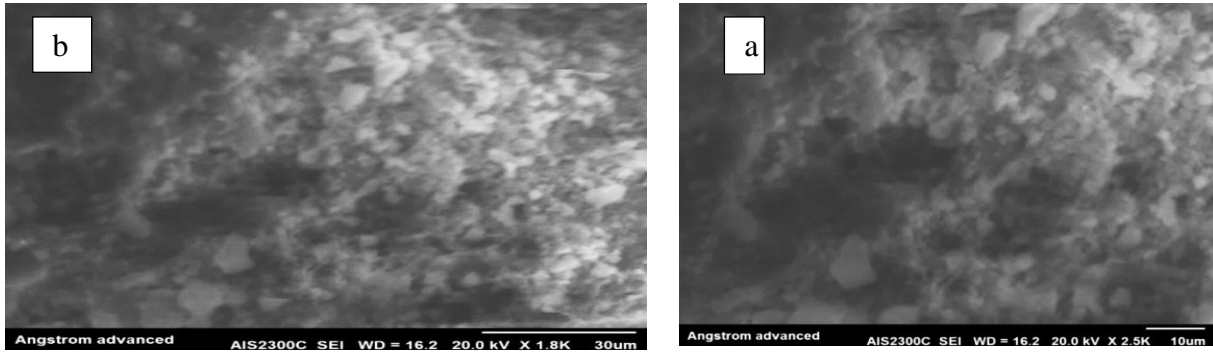
الشكل (1): يوضح الصيغة المقترحة للراتنج الكلابي (p-ABBF)



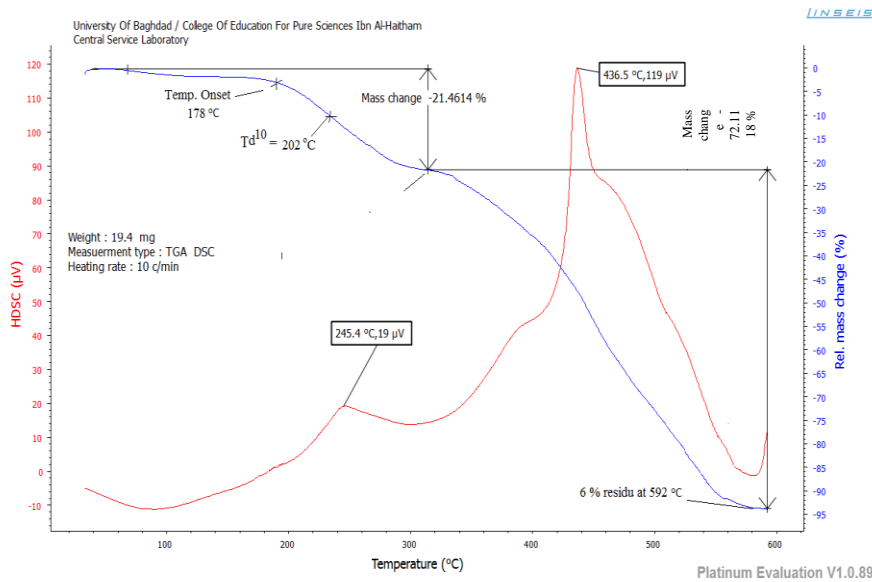
الشكل (2) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (p-ABBF)



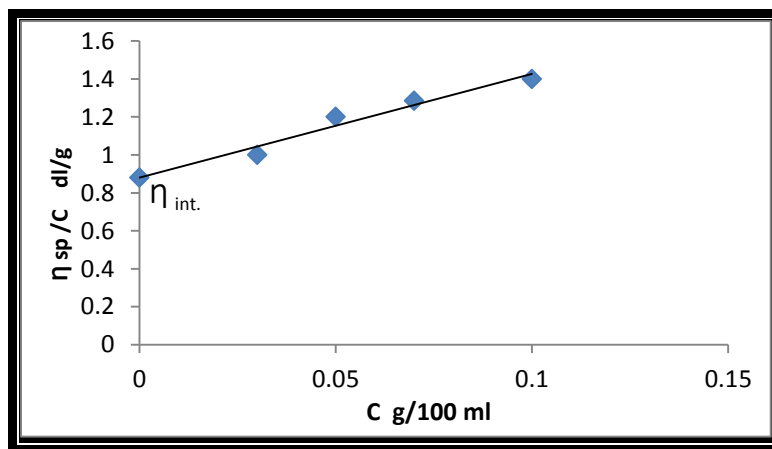
الشكل (3) يبين طيف الرنين النووي المغناطيسي للبوليمر (p-ABBF)



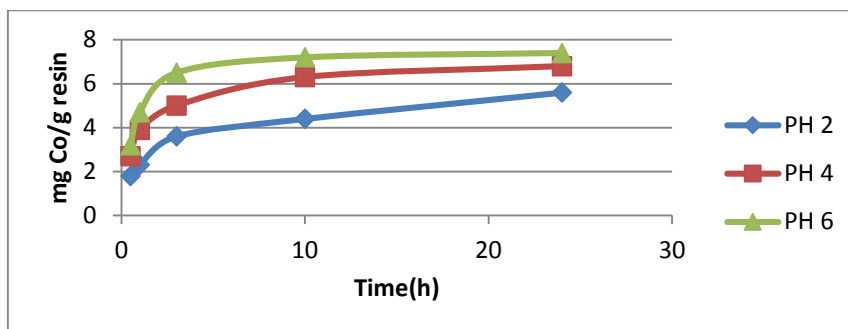
الشكل (4) صورة SEM للراتنج البوليمري p-ABBF عند قوة تكبير 2500 صورة SEM للراتنج البوليمري p-ABBF عند قوة تكبير 1800



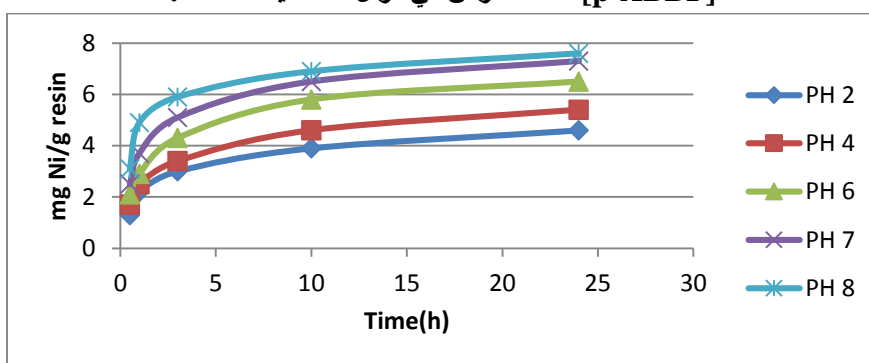
الشكل (5) يوضح التحلل الحراري للبوليمر (p-ABBF)



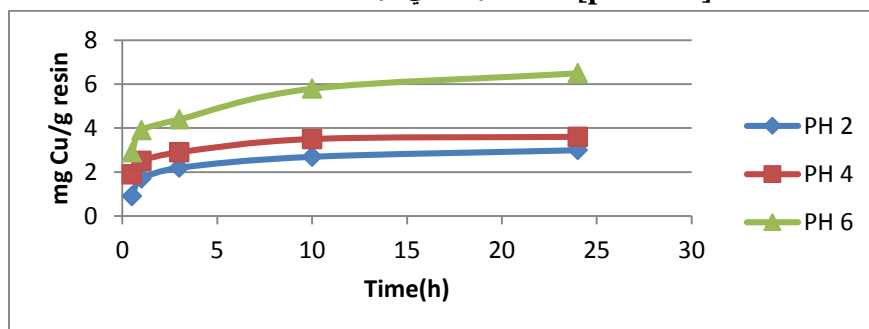
الشكل (6) اللزوجة الجوهرية للراتنج البوليمري [p-ABBF]



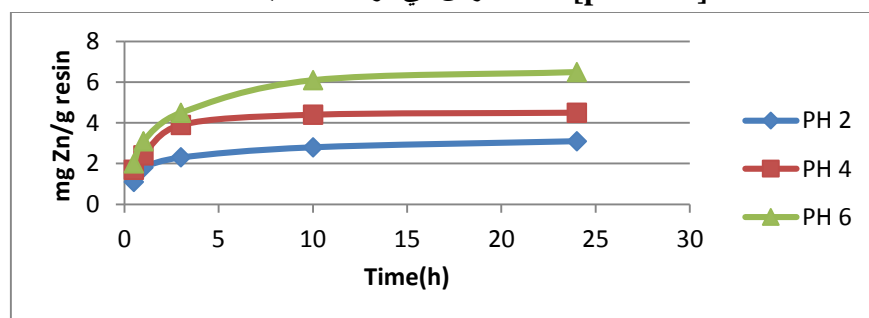
الشكل (7) عدد مليغرامات أيونات (Co^{2+}) المسحوبة من قبل (0.1 g) من البوليمر [p-ABBF] كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة .



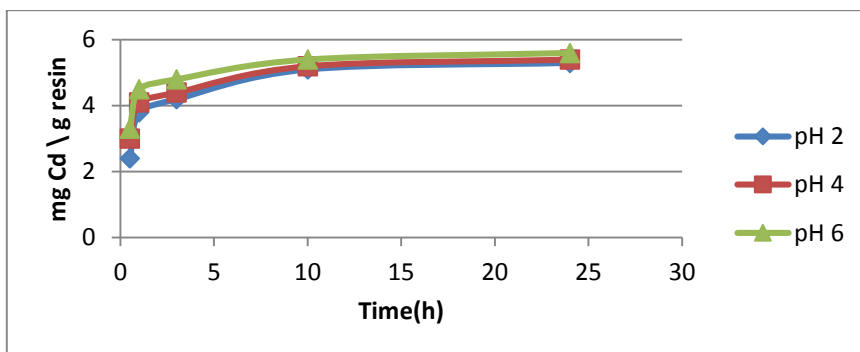
الشكل (8) عدد مليغرامات أيونات (Ni^{2+}) المسحوبة من قبل (0.1 g) من البوليمر [p-ABBF] كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة .



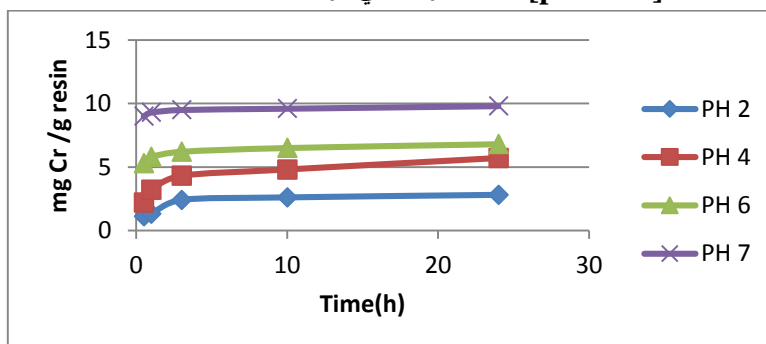
الشكل (9) عدد مليغرامات أيونات (Cu^{2+}) المسحوبة من قبل (0.1 g) من البوليمر [p-ABBF] كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة .



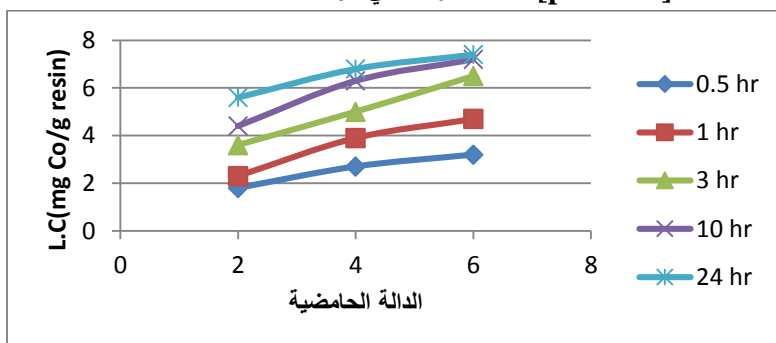
الشكل (10) عدد مليغرامات أيونات (Zn^{2+}) المسحوبة من قبل (0.1 g) من البوليمر [p-ABBF] كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة .



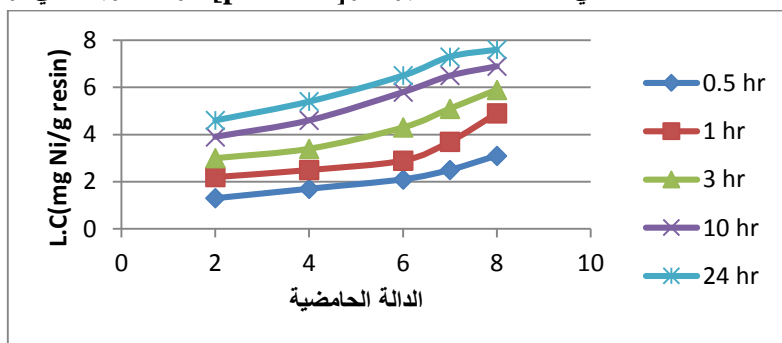
الشكل (11) عدد مليغرامات أيونات (Cd^{2+}) المسحوبة من قبل (0.1 g) من البوليمر [p-ABBF] كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة .



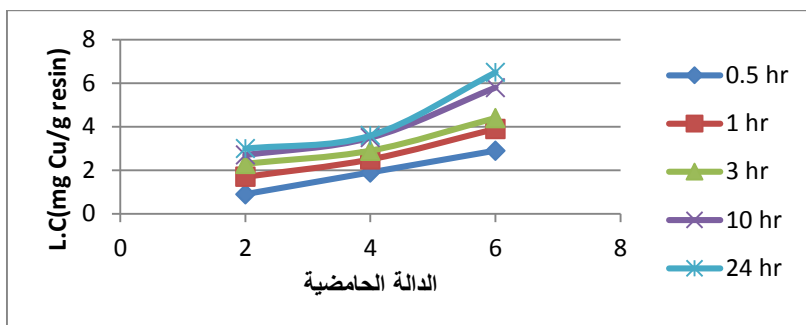
الشكل (12) عدد مليغرامات أيونات (Cr^{2+}) المسحوبة من قبل (0.1 g) من البوليمر [p-ABBF] كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة .



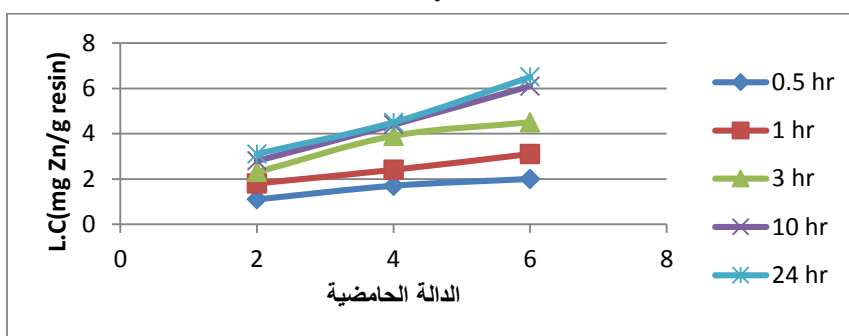
الشكل (13) يبين تأثير الدالة الحامضية في سعة التحميل للبوليمر [p-ABBF] لأيون الكوبلت في أزمان معاملة مختلفة .



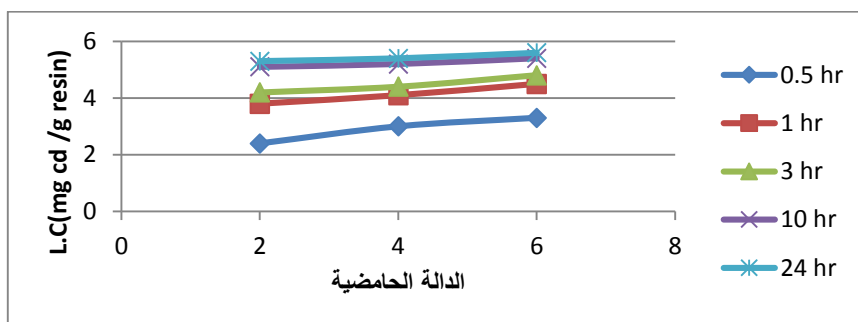
الشكل (14) يبين تأثير الدالة الحامضية في سعة التحميل للبوليمر [p-ABBF] لأيون النيكل في أزمان معاملة مختلفة .



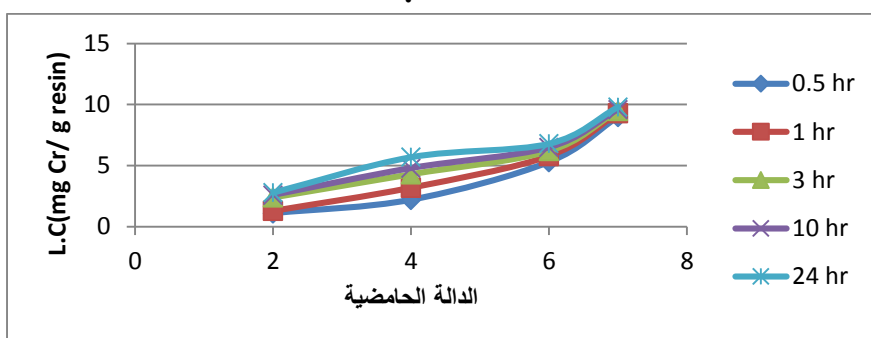
الشكل (15) يبين تأثير الدالة الحامضية في سعة التحميل للبوليمر [p-ABBF] لأيون النحاس في أزمان معاملة مختلفة



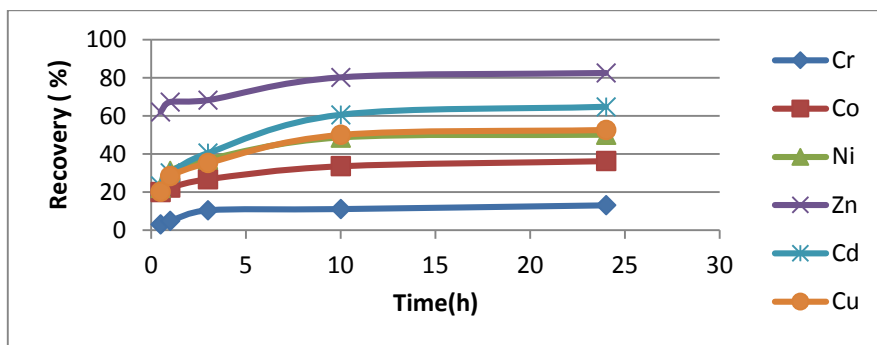
الشكل (16) يبين تأثير الدالة الحامضية في سعة التحميل للبوليمر [p-ABBF] لأيون الزنك في أزمان معاملة مختلفة.



الشكل (17) يبين تأثير الدالة الحامضية في سعة التحميل للبوليمر [p-ABBF] لأيون الكاديوم في أزمان معاملة مختلفة.



الشكل (18) يبين تأثير الدالة الحامضية في سعة التحميل للبوليمر [p-ABBF] لأيون الكروم في أزمان معاملة مختلفة.



الشكل (19) نسبة أسترجاع الأيونات (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}) من البوليمر [p-ABBF] في أزمان مختلفة .

Synthesis and Characterization of New Chelating Terpolymer Resin Derived from p-Amino Benzoic Acid, Biuret and Formaldehyde and Study Efficiency Extractive from Some Metal Ion

Khalida Abas Omran Aljanabi

Zahraa Abdul Kaream Tabor Hassouni

Dept. of Chemistry / College of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham)
/University of Baghdad

Received in:30/March/2016,Accepted in:17/April/2016

Abstract

In this study terpolymer resin (p-ABBF) was prepared by condensation of (p-amino benzoic acid) and (Biuret) with formaldehyde in (1:1:3) mol ratio using hydrolic acid as a reaction medium at 130 ± 2 °C. The synthesized terpolymer resin was characterized by elemental analysis , FT-IR and ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy. The intrinsic viscosity was determined. The thermal stability of the terpolymer was analyzed by (TGA and DSC). The morphological feature of the (p-ABBF) terpolymer resin was studied by scanning electron microscopy (SEM). Bach equilibrium method was employed to study analytical efficiency of the terpolymer resin towards certain trivalent and divalent metal ions such as (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} and Cr^{+3}) where these metal ions showed large responded to the terpolymer resin record. The effect of treatment time and pH on the loading capacity of the resin was studied while resin and metal ion concentration were kept constant. The results of max loding capacity for the resin (p-ABBF) were as ($\text{Cr}^{+3}=9.8$, $\text{Cu}^{+2}=6.5$, $\text{Ni}^{+2}=7.6$, $\text{Co}^{+2}=7.4$, $\text{Zn}^{+2}=6.5$, $\text{Cd}^{+2}=5.5$). The recovery of ions from resin (p-ABBF) and the regeneration of the resin were also studied using 3M HNO_3 as an eluent. The % recovery of each ions from the studied resin are ($\text{Ni}^{+2}=45$, $\text{Cu}^{+2}=50.6$, $\text{Cr}^{+3}=12.3$, $\text{Co}^{+2}=32.8$, $\text{Zn}^{+2}=75.2$, $\text{Cd}^{+2}=68.4$).

Keywords: p-amino benzoic acid, Biuret, formaldehyde and chelat resin.