

## سنتز سیلیکای نانو متخلخل (SBA-15) عامل دار شده با لیگاند آلی شامل گروه‌های کربوکسیلیک اسید و به کارگیری آن در حذف آلاینده صنایع آبی پروری

علی بدیعی<sup>۱</sup>، بهمن حسن زاده<sup>۲\*</sup> و رضارحمانیان<sup>۳</sup>

۱- استاد شیمی معدنی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

دریافت: بهمن ۱۳۹۲، بازنگری نخست: اردیبهشت ۱۳۹۳، بازنگری دوم: شهریور ۱۳۹۳، پذیرش: شهریور ۱۳۹۳

**چکیده:** سنتز مزو حفره‌های سیلیکایی از سال ۱۹۹۲ تا به حال زمینه پژوهشی و کاربردی بسیار وسیعی را ایجاد کرده است. در مقایسه با سایر مزو حفره‌های سیلیکایی SBA-15 دارای دیواره‌های ضخیم‌تری بوده و حجم حفره و مساحت سطح بیشتری دارند. سطح مزو حفره‌های سیلیکایی را می‌توان با گروه‌های آلی برای دستیابی به هدف‌های خاص بهینه کرد. کاربرد اصلی مزو حفره‌ها فرایندهای جذبی برای تصفیه پساب‌های موجود در محیط زیست است. حذف رنگ از محلول‌های آبی از مهم‌ترین مشکلاتی است که بشر با آن روبه‌رو است. زیرا این مواد سمی بوده و مانع ورود نور به داخل آب می‌شوند. مالاشیت سبز (تری فنیل متان) به صورت گسترده در رنگ‌رزی چرم، پشم و ابریشم مورد استفاده بوده است. اما در سال‌های اخیر مشخص شده است که این رنگدانه اثرات سمی روی آبزیان داشته و با تأثیر گذاری بر روی DNA موجب سرطان می‌شود. به همین دلیل کاربرد آن توسط سازمان کنترل دارو و مواد غذایی آمریکا ممنوع اعلام شده است. در این پژوهش مقدار جذب مالاشیت سبز روی SBA-15 عامل‌دار شده با گروه کربوکسیل اندازه گیری و مطالعات سینتیک و نمودار هم دمای جذب انجام شد. نمودار هم دماهای جذب و واجذب نیتروژن، سطح ویژه SBA-15 را  $6.03 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ،  $\text{SBA-15-NH}_2$  را  $277 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  و  $\text{SBA-15-COOH}$  را  $252 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  نشان داد، کم شدن مساحت سطح، حاکی از نشستن مرحله به مرحله گروه‌های عاملی درون حفرات جاذب است. در ادامه مطالعات نمودار هم دما روی رنگدانه مالاشیت سبز انجام گرفت. داده‌های نمودار هم دمای به‌دست آمده از مدل فروندلیچ پیروی می‌کنند و نشان از جذب چندلایه‌ای مالاشیت سبز بر روی سطح جاذب SBA-15-COOH دارد. این جاذب نسبت به دو جاذب فاقد گروه‌های عاملی کربوکسیل جذب بسیار مطلوبی را نشان می‌دهد. داده‌های سینتیکی به‌دست آمده نیز حاکی از شبه درجه اول بودن مدل جذبی بر روی سطح جاذب SBA-15-COOH است.

**واژه‌های کلیدی:** SBA-15، مالاشیت سبز، مزو حفره‌های سیلیکایی، جذب

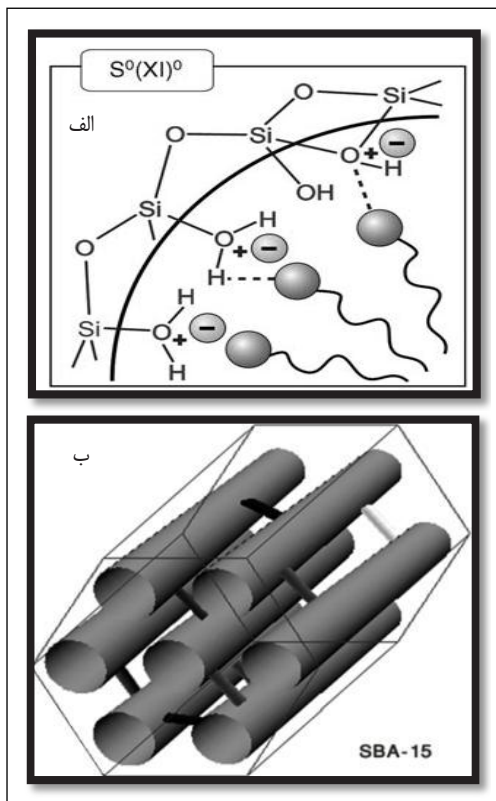
### مقدمه

قطر حفره کمتر از ۱۰۰ نانومتر به کار برده شده است. جامدهای متخلخل با مساحت سطح بالا به عنوان جاذب، کاتالیست و پایه‌های کاتالیستی استفاده می‌شوند [۱ تا ۵]. MCM-41 اولین جامد مزو حفره دارای ساختار منظم است [۱]. جذب یک فرایند جداسازی پایدار و راه‌کاری مؤثر برای آلودگی

بر اساس دسته بندی IUPAC مواد حفره‌دار در سه گروه میکرو حفره (دارای قطر کمتر از ۲ نانومتر) مزو حفره (قطر بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) و ماکرو حفره (با حفره‌های بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر) طبقه‌بندی می‌شوند اصطلاح مواد نانومتخلخل برای موادی با

نظریه سنتز SBA-15

سیلیکاهای گروه SBA در حضور ماده‌های فعال سطحی غیر یونی سنتز می‌شوند. تشکیل این مواد، نتیجه برهمکنش کوپلیمر  $(EO_xPO_yEO_x)$  و گونه‌های سیلیکادار معدنی از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی است. این برهمکنش به اختصار به صورت  $S^0(XI)^0$  نمایش داده می‌شود که در آن S نماد ماده فعال سطحی، I نماد گونه معدنی و X نماد یون با بار منفی است. بار الکتریکی ماده فعال سطحی چنانچه نشان داده شده، صفر است. این سنتز تحت شرایط اسیدی انجام می‌شود [۸]. شکل ۲-الف برهم‌کنش ماده فعال سطحی و منبع سیلیکایی را در حضور جفت یون  $H^+$  و  $Cl^-$  در SBA-15 نشان می‌دهد. در شکل ۲-ب ساختار ترکیب مزوحفره SBA-15 و آرایش شش وجهی حفره‌های آن و همچنین چگونگی پیوند کانال‌های اصلی از طریق کانال‌های جانبی کوچکتر مشاهده می‌شود [۹].

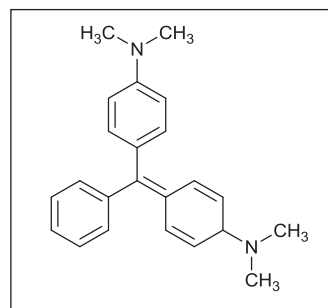


شکل ۲ (الف) برهم‌کنش ماده فعال سطحی و منبع سیلیکایی در SBA-15 [۸] و (ب) شمای مزوحفره سیلیکایی SBA-15 [۹]

زدایی از آب به حساب می‌آید، فرایند جذب در مقایسه با سایر روش‌ها ممتاز است زیرا با هزینه کم، انعطاف پذیری بالا، طراحی و ساخت آسان و حساسیت بالا نسبت به مواد سمی، آب را تصفیه کرده و برای استفاده مجدد آماده می‌کند، افزون بر این، مواد خطرناکی نیز ایجاد نمی‌کند [۲ تا ۴]. روش‌های موجود برای جذب رنگ از پساب عبارت‌اند از: استفاده از کربن فعال، استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و استفاده از نانو جاذب‌ها [۶]. نکته کلیدی در حذف رنگ با استفاده از جاذب‌ها تهیه جاذبی پایدار و کارآمد است. در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های متخلخل با مساحت سطح زیاد، مانند مزوحفره سیلیکایی SBA-15 در حذف آلاینده‌ها رشد چشمگیری داشته است لازم به ذکر است که این جاذب را نمی‌توان در دسته جاذب‌های ارزان قرار داد اما ظرفیت جذب خوب که منتج به استفاده از مقدار کم جاذب می‌شود می‌تواند صرفه اقتصادی استفاده از این جاذب را توجیه کند [۶].

مالاشیت سبز

مالاشیت سبز یکی از رنگدانه‌های سمی است و باعث مسمومیت تنفسی و سرطان می‌شود. مالاشیت سبز از سال ۱۹۸۳ در آمریکا و انگلیس برای مواد غذایی غیر مجاز اعلام شده است. این مولکول در pHهای متفاوت، رنگ‌های متفاوتی را نشان می‌دهد. مالاشیت سبز، یک رنگ دی آمینو تری فنیل متان متیل‌دار شده است (شکل ۱). تماس با مالاشیت سبز موجب جهش در DNA می‌شود [۷]. از این رو با توجه به اهمیت این موضوع در دنیا، در این مقاله به بررسی روشی نوین برای حذف مالاشیت سبز از پساب آلوده پرداخته شده است.



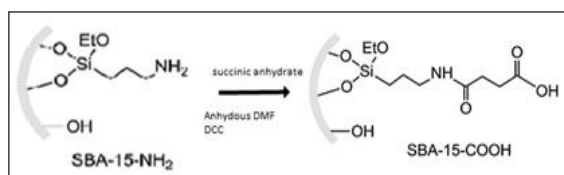
شکل ۱ مولکول مالاشیت سبز [۷]

روش سنتز SBA-15

افزودن سوکسینیک انیدرید

نخست ۶۰ گرم از ماده فعال سطحی P<sub>123</sub> درون یک ظرف ۳ لیتری ریخته و ۱۷۰۰ میلی لیتر کلریدریک اسید ۰٫۲ نرمال به آن افزوده شد. سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۱۵ ساعت با هم زن مغناطیسی هم زده شد تا به طور کامل حل شود. این مخلوط به درون واکنشگاه شیشه‌ای ۴ لیتری منتقل و ۴۰۰ میلی لیتر آب به آن افزوده شد. پس از آن در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت هم زده شد. سپس ۱۲۷٫۵ گرم تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) را قطره قطره به آن افزوده و هنگامی که رنگ محلول شیری رنگ شد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد و در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۴۸ ساعت باقی ماند. پس از این مرحله مخلوط صاف و با اتانول و آب، در سوکسله قرار داده شد. سپس نمونه به دست آمده درون کوره در دمای ۶۰۰ °C درجه به مدت ۶ ساعت قرار گرفت.

نخست ۱ گرم از SBA-15 آمین دار شده در ۲۵ میلی لیتر دی متیل فرامید (DMF) خشک ریخته شد. سپس ۰٫۲ گرم سوکسینیک انیدرید به همراه ۰٫۲ گرم N,N-دی سایکلو هگزیل کاربامید (DCC) درون ظرف حاوی ۲۵ میلی لیتر DMF ریخته شد. محلول حاوی SBA-15 را قطره قطره به درون محلول حاوی سوکسینیک انیدرید که به شدت هم زده می‌شد، افزوده و سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. نمونه به دست آمده را با DMF و اتانول شست‌وشو داده و در اتانول سوکسله و خشک شد (شکل ۴).



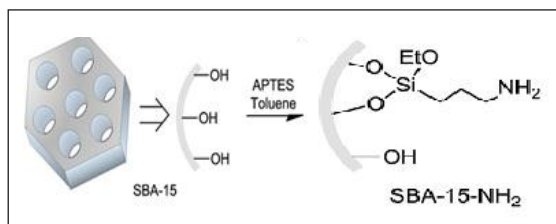
شکل ۴ افزایش سوکسینیک انیدرید به SBA-15-NH<sub>2</sub>

افزودن APTES

شناسایی SBA-15

بررسی تخلخل سنجی برای بررسی نوع تخلخل، مساحت سطح ویژه، قطر و حجم حفره‌ها در SBA-15 از دستگاه جذب و واجذب نیتروژن استفاده شده است. اندازه گیری در دمای ۷۷ کلوین انجام و نمونه در دمای ۳۰۰ °C گاززدایی شد. نمودار هم دمای جذب و واجذب نیتروژن SBA-15 طبق تقسیم بندی IUPAC، نمودار هم دما نوع IV است که مزوحفره بودن ترکیب متخلخل را تایید می‌کند. وجود حلقه پسماند بین شاخه جذب و واجذب نیتروژن روی سطح ناشی از وجود میعان موئین<sup>۱</sup> در حفرات مزومتخلخل‌هاست که در حفرات سیلندری شکل به دلیل مایع شدن گاز جذب شده است. در هنگام واجذب تاخیر به وجود آمده از ویژگی‌های مزومتخلخل‌هاست (تبخیر در فشار نسبی پایین تری رخ می‌دهد). نمودار هم دمای جذب نوع IV مربوط به مزوحفره‌هاست. در SBA-15 این حلقه پسماند بین فشار نسبی ۰٫۷ تا ۰٫۹ در نمودار هم دمای جذب قابل مشاهده است. افزون بر آن، در این نمودار هم دما حلقه

۲۰۰ میلی لیتر تولوئن بی آب به SBA-15 کلسینه شده افزوده و مخلوط به مدت ۱ ساعت تحت جو آرگون بازروانی شد. ۸۲٫۴ گرم ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) را قطره قطره به مخلوط به دست آمده افزوده شد. این مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۱۰ °C درجه هم زده و بازروانی شد. پس از سرد کردن مخلوط، محلول سفید رنگ SBA-15 آمین دار شده را صاف کرده و با تولوئن شست‌وشو، سپس در خلاء خشک شد. (شکل ۳).



شکل ۳ افزایش APTES بر روی سطح SBA-15

1. Capillary condensation

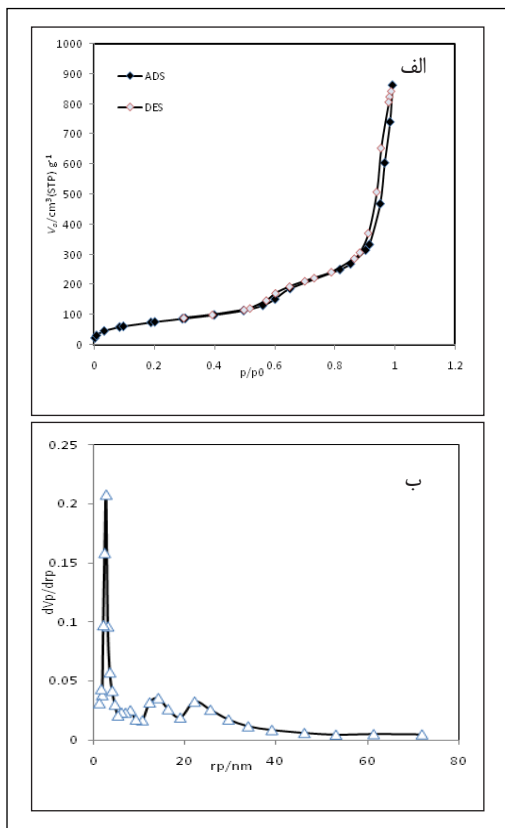
مربوط به نخستین گروه عاملی نشانده شده روی سطح را نشان می‌دهد. داده‌های به‌دست آمده از نمودارها در جدول ۱ ارایه شده است که کم شدن مساحت سطح، حاکی از نشستن گروه‌های عاملی APTES درون حفرات جاذب است. با بررسی و مقایسه نمودار هم دماهای جذب و وا جذب مربوط به SBA-15 عامل‌دار شده و غیر عامل‌دار شده، کاهش مقدار حلقه پسماند در نمودار مربوط به SBA-15 عامل‌دار شده، مشاهده می‌شود که ناشی از کاهش میعان موئین

جدول ۱ داده‌های مربوط به BET و BJH جاذب SBA-15

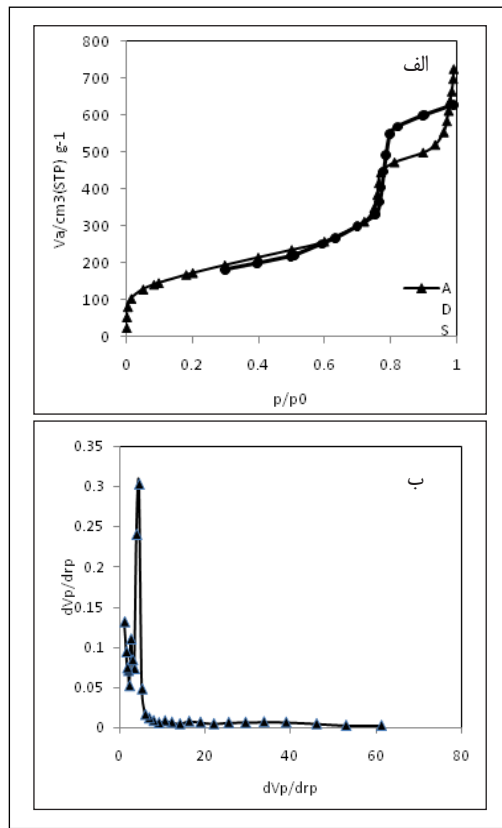
نمونه	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{total}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	میانگین قطر حفره‌ها (nm)	$D_{meso}$ (nm)
SBA-15	۶۰۳	۱٫۰	۱٫۱	۸٫۲	۶٫۵
SBA-15-NH <sub>2</sub>	۲۷۷	۱٫۳	۱٫۳	۷٫۰	۲٫۷
SBA-15-COOH	۲۵۲	۱٫۱	۱٫۳	۵٫۸	۲٫۷

پسماند از نوع H<sub>1</sub> است. شکل ویژه هر حلقه ناشی از ساختار حفره‌ی ویژه آن است که حلقه H<sub>1</sub> ناشی از حفرات هم‌شکل و با توزیع اندازه باریک است. نمودار هم دمای جذب و وا جذب نیتروژن برای SBA-15 کلسینه شده در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود. داده‌های مربوط به BET و BJH در جدول ۱ آورده شده است. مساحت سطح بالای SBA-15 ( $603 m^2 g^{-1}$ ) باعث می‌شود که این ماده، جاذب بسیار خوبی برای جذب مالاشیت سبز باشد. حجم مزوحفره<sup>۱</sup> و قطر مزوحفره<sup>۲</sup> از منحنی توزیع اندازه حفره BJH به‌دست می‌آید. میانگین قطر حفرات<sup>۳</sup> و حجم کل تخلخل<sup>۴</sup> از منحنی BET به‌دست می‌آید. درصد تخلخل بالای آن حاکی از این است که مساحت سطح بالای جاذب مربوط به سطوح حفرات است. شکل ۵-ب توزیع اندازه حفرات را نشان می‌دهد.

شکل ۶ نمودار هم دمای جذب و وا جذب و توزیع اندازه حفره



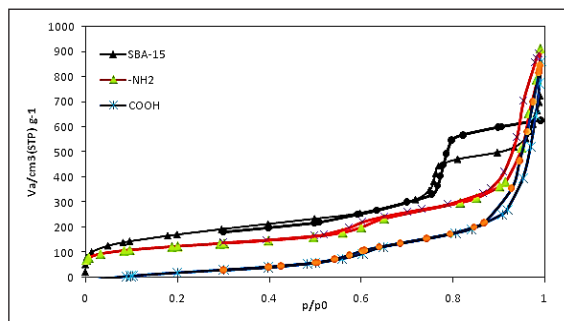
شکل ۶ (الف) نمودار هم دمای جذب و وا جذب SBA-15-NH<sub>2</sub> و (ب) نمودار توزیع اندازه حفرات SBA-15-NH<sub>2</sub>



شکل ۵ (الف) نمودار هم دمای جذب و وا جذب نیتروژن SBA-15 و (ب) توزیع اندازه حفره SBA-15

1.  $V_{meso}$       2.  $D_{meso}$       3. Average pore diameter      4.  $V_{total}$

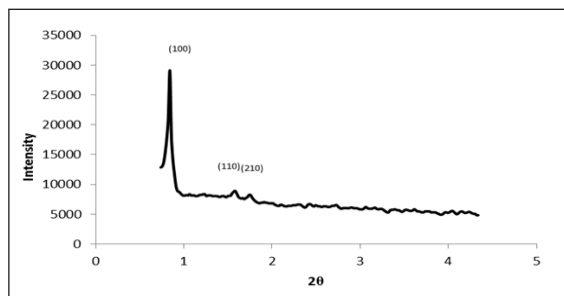
که ابتدا کاهش چشم‌گیری در مقدار حلقه پسماند و میعان مویین به دلیل نخستین عاملی که روی سطح نشانده، مشاهده می‌شود. با افزوده شدن گروه عاملی دوم روی سطح، این کاهش سطح چندان چشم‌گیر نیست. این روند به علت واکنش انحصاری گروه عاملی دوم (سوکسینیک انیدرید) با گروه عاملی اول (APTES) است که در نتیجه‌ی آن سطح جدیدی با گروه عاملی دوم اشغال نمی‌شود.



شکل ۸. مقایسه نمودار هم دماهای هر سه ماده SBA-15-NH<sub>2</sub> و SBA-15-COOH و

بررسی الگوی پراش پرتو ایکس

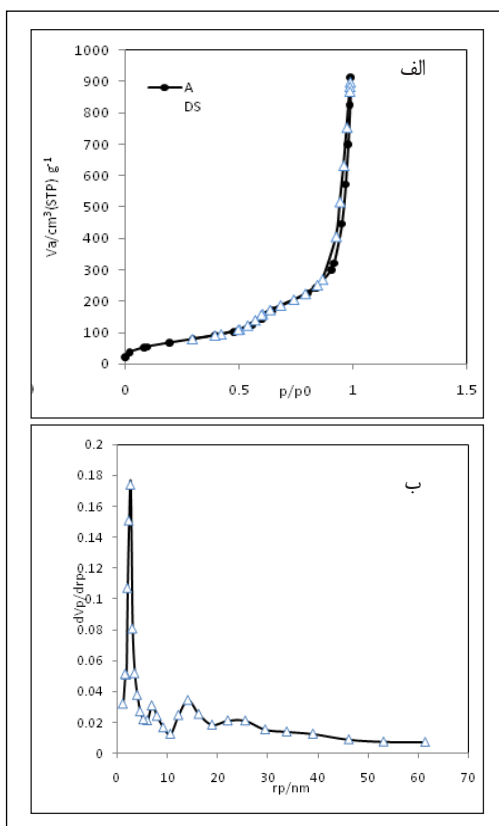
الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ی SBA-15 در شکل ۹ ارایه شده است در پیک‌های مربوط به صفحات بلوری (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۲۱۰) بیانگر تشکیل ساختار شش وجهی با نظم بالا در نمونه است. پیک (۱۰۰) بیانگر وجود نظم حفره در ساختار SBA-15 است [۱۰].



شکل ۹ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه SBA-15

شکل ۱۰ مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس SBA-15-NH<sub>2</sub> است. ضعیف شدن پیک (۱۰۰) ناشی از پر شدن حفره‌ها و کم شدن نظم حفره‌ای در ساختار SBA-15 است که موید ورود گروه‌های عاملی آمین‌دار به داخل حفرات مزوحفره است.

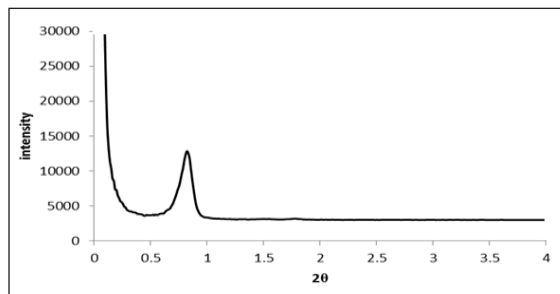
به سبب کاهش سطح و پر شدن حفرات است. شکل ۷-الف مربوط به نمودار هم دمای جذب و واجذب SBA-15 که دومین گروه عاملی روی سطح آن نشسته و دارای گروه عاملی کربوکسیلیکی است. حضور این گروه عاملی باعث کاهش هر چه بیشتر مقدار مساحت سطح حفرات گشته و حجم حفرات نیز به تبع آن کاهش یافته است. کاهش مقدار حلقه پس ماند نیز گواه این مطلب هست که میعان مویین به سبب کاهش سطح و حجم حفرات کاهش یافته است. میانگین قطر حفره ۵٫۸ نانومتر (شکل ۷ ب) اندازه حفره مناسبی برای ورود مولکول‌های مالاشیت سبز است با توجه به این که اندازه مولکول‌های مالاشیت سبز کمتر از ۱٫۵ نانومتر است مولکول‌ها براحتی وارد حفره می‌شوند.



شکل ۷ (الف) نمودار هم دما جذب و واجذب نیتروژن برای SBA-15-COOH و (ب) نمودار اندازه حفره‌ای SBA-15-COOH

مقایسه هر سه نمودار هم دما در شکل ۸ موید این نکته هست

شکل ۱۱-ب مربوط به فروسرخ SBA-15 آمین دار شده است. پیک‌هایی که در گستره عدد موجی ۸۰۰ تا ۱۱۰۰  $\text{cm}^{-1}$  قرار دارند مربوط به شیوه‌های ارتعاشی Si-O-Si که به صورت متقارن در شبکه قرار گرفته‌اند، است. پیک‌های دو گانه‌ای که در ۲۹۳۰ و ۲۸۹۰  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی کربن‌های آلیفاتیک بوده و پیک ۱۴۵۹  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی کربن‌های آلیفاتیک هستند که نشان دهنده حضور APTES در سطح است. پیک بلند در ۱۶۲۹  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی  $\text{NH}_2$  است.

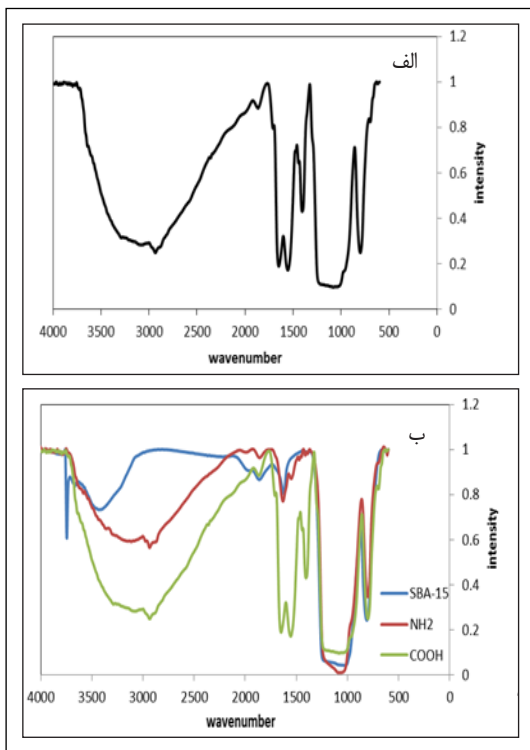


شکل ۱۰ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه SBA-15 عامل دار شده با APTES

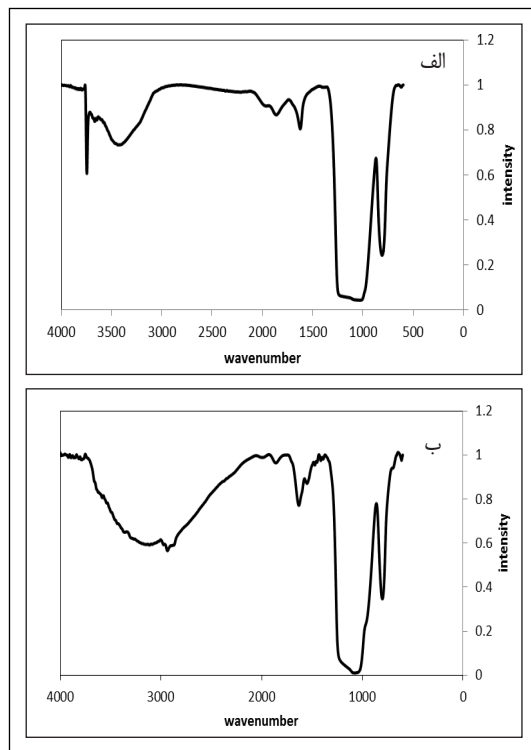
بررسی طیف‌های FT-IR

شکل ۱۲-الف مربوط به طیف SBA-15-COOH است. پیک‌های ظاهر شده در گستره ۱۶۰۰ تا ۱۸۰۰  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی پیوندهای دوگانه کربن اکسیژن است ارتعاش کششی OH بالای ۳۰۰۰  $\text{cm}^{-1}$  قرار گرفته و با توجه به حضور آب قابل رویت نیست. طیف فروسرخ هر سه ماده سنتز شده در شکل ۱۲-ب ارایه شده است.

شکل ۱۱-الف مربوط به طیف فروسرخ SBA-15 است که در آن پیک‌های ۸۰۰ تا ۱۱۰۰  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی پیوندهای شبکه منظم و متراکم Si-O-Si است. پیک ۱۷۰۳  $\text{cm}^{-1}$  نیز که پیک به نسبت تیزی است مربوط به ارتعاشات کششی Si-O است که این نیز نشانگر تشکیل پیوندهای Si-O-Si بوده و تایید تشکیل ساختار سیلیکاتی است.



شکل ۱۲ (الف) طیف فروسرخ نمونه SBA-15-COOH و (ب) مقایسه طیف‌های IR سه ماده‌ی تهیه شده



شکل ۱۱ (الف) طیف فروسرخ نمونه SBA-15 و (ب) طیف فروسرخ نمونه SBA-15-NH<sub>2</sub>

سینتیک جذب

در مطالعه‌ی حاضر داده‌های سینتیک با دو مدل سینتیک درجه‌ی اول و دوم مورد ارزیابی قرار گرفتند. یکی از روش‌های تحلیل واکنش جذب، استفاده از معادلات سینتیک جذب است که پرکاربردترین این مدل‌ها، مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم است. مدل شبه درجه اول در رابطه ۱ نشان داده شده است.

$$\frac{dq}{dt} = k_{1ads}(q_e - q) \quad (1)$$

که در آن  $q_e$  مقدار تعادلی جذب بر حسب میلی گرم بر گرم،  $q$  مقدار جذب در هر یک از زمان‌های مورد مطالعه و  $k_{1ads}$  ثابت معادله شبه درجه اول است. انتگرال‌گیری از این رابطه در بازه‌های زمانی  $t=0$  تا  $t=t$  و مقدار جذب  $q=0$  تا  $q=q_e$  رابطه ۲ را نتیجه می‌دهد.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{1ads}}{2.303}t \quad (2)$$

با رسم معادله لگاریتم تفاوت جذب تعادلی و جذب در زمان  $(\log(q_e - q))$  در مقابل زمان  $(t)$  در صورتی که نمودار به‌دست آمده حالت خطی داشته باشد، سینتیک جذب از این مدل پیروی می‌کند. معادله شبه درجه دوم بر پایه این فرضیه که جذب زیستی از مکانسیم درجه دوم پیروی می‌کند، است. یعنی این که نرخ به کارگیری سایت‌های جذب کننده، متناسب با تعداد سایت‌های به کار گرفته شده با توان دوم است. رابطه ۳ این معادله را نشان می‌دهد.

$$\frac{dq}{dt} = k_{2ads}(q_e - q)^2 \quad (3)$$

که در آن  $k_{2ads}$  ثابت نرخ جذب با درجه دوم بر حسب گرم بر میلی گرم در دقیقه است. با انتگرال‌گیری این معادله در بازه‌های زمانی  $t=0$  تا  $t=t$  و مقدار جذب  $q=0$  تا  $q=q_e$  و خطی کردن آن، رابطه ۴ به‌دست می‌آید.

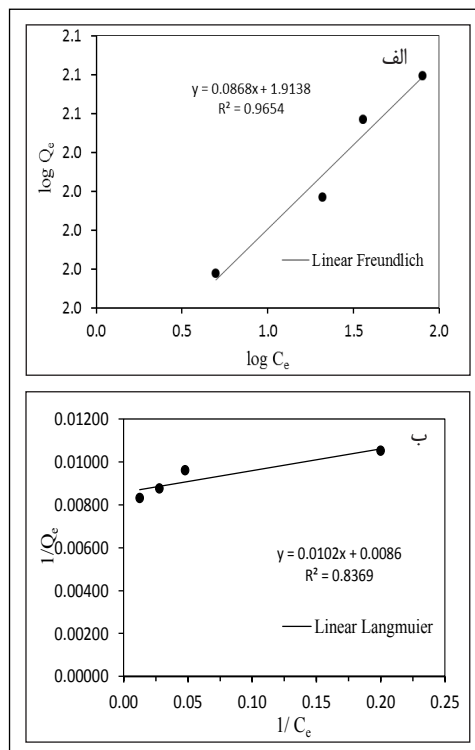
$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2ads}q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (4)$$

مقدارهای  $q_e$  و  $k_{2ads}$  با توجه به رسم منحنی خطی  $(t/q)$  در مقابل زمان  $(t)$  به‌دست خواهد آمد. شکل ۱۴ و ۱۵ مقدار خطی بودن برون یابی داده‌های تجربی با مدل شبه درجه اول و دوم را به نمایش می‌گذارد همگرایی به‌دست آمده از نمودارها تطابق بیشتر با مدل شبه درجه اول را نشان می‌دهد.

فرایند جذب مالاثیت سبز

نمودار هم دمای جذب

داده‌های به‌دست آمده از نمودار هم دما برای نمودارهای هم دمای فرندلیج<sup>۱</sup> و لانگمویر<sup>۲</sup> بررسی شد که همگرایی به‌دست آمده از نمودارها تطابق بیشتر با نمودار هم دمای فرندلیج را نشان داد (شکل ۱۳). این بیانگر آنست که جذب مالاثیت سبز روی مزوحفره به صورت چند لایه اتفاق می‌افتد. جذب به کار رفته در این آزمایش دارای جذب بسیار بالایی بوده و برابر ۱۵۲ میلی گرم به ازای هر گرم است که این مقدار برای SBA-15 عامل دار شده با APTES و SBA-15 به ترتیب ۱۰۰ و ۶۰ میلی گرم به ازای هر گرم است. دلیل جذب چندلایه، می‌تواند مربوط به نحوه جذب مالاثیت سبز درون حفره‌ها باشد. ممکن است مولکول مالاثیت سبز در بین مولکول‌هایی که در حفره‌ها جذب سطحی شده‌اند قرار گرفته باشد.

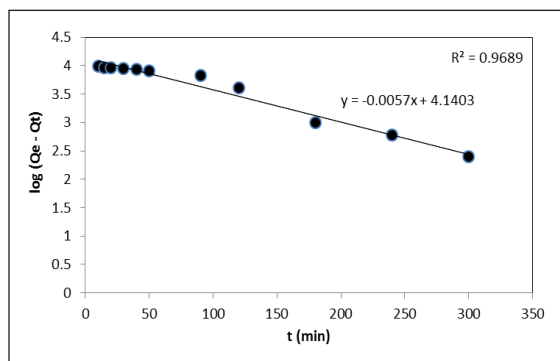


شکل ۱۳ نمودار هم دمای جذبی فرندلیج که  $R^2$  آن برابر با ۰٫۹۶۵۴ است و (ب) نمودار هم دمای جذبی لانگمویر که  $R^2$  آن برابر با ۰٫۸۳۶۹ است.

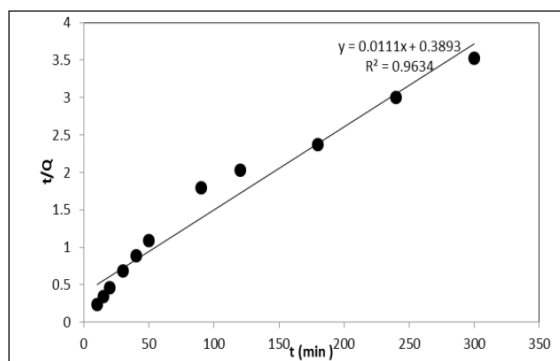
1. Freundlich Isotherm
2. Langmuir Isotherm



سبز موجب جهش در DNA می‌شود. بنابراین، با وجود اهمیت این موضوع در دنیا، در این پروژه به بررسی حذف مالا شیت سبز از پساب آلوده با جاذب مزوحفره پرداخته شد. مساحت سطح بالای مزوحفره آن را پر کاربرد در زمینه‌ی جاذب‌ها می‌گرداند. در این مطالعه جاذب مزوحفره SBA-15 به روش آب گرمایی سنتز، سپس عامل  $\text{-NH}_2$  و  $\text{-COOH}$  به روش پسانتزر بر روی جاذب قرار گرفت و با استفاده از BET+SEM و IR شناسایی شد. به منظور مطالعه مرحله به مرحله افزوده شدن گروه‌های عاملی از نمودار هم دما جذب و واجذب نیتروژن بهره بردیم. نمودارهای هم دمای جذب و واجذب نیتروژن، سطح ویژه SBA-15 را  $603 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ، SBA-15-NH<sub>2</sub> را  $277 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  و SBA-15-COOH را  $252 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  نشان داد، کم شدن مساحت سطح، حاکی از نشستن گروه‌های عاملی  $\text{-NH}_2$  و سپس  $\text{-COOH}$  درون حفرات جاذب است. داده‌های به دست آمده از مطالعات نمودارهای هم دمای نشان داد که مدل جذبی از مدل فروندلیچ پیروی کرده و نشان از جذب چندلایه‌ای مالا شیت سبز بر روی سطح جاذب SBA-15-COOH دارد. جذب چند لایه استفاده از این جاذب را بسیار مقرون به صرفه می‌کند به نحوی که این جاذب نسبت به دو جاذب فاقد گروه‌های عاملی کربوکسیلی جاذب بسیار مطلوبی را نشان می‌دهد. داده‌های سینتیکی به دست آمده نیز حاکی از شبه درجه اول بودن مدل جذبی بر روی سطح جاذب SBA-15-COOH است. پژوهش حاضر زمینه‌های مطالعاتی بیشتری را می‌طلبد تا این جاذب به طور صنعتی و در شرایط طبیعی آب مورد استفاده قرار گرفته و عملیاتی شود.



شکل ۱۴ نمودار خطی بودن داده‌های سینتیکی نمونه ی سنتز شده براساس سینتیک شبه درجه اول



شکل ۱۴ نمودار خطی بودن داده‌های سینتیکی نمونه ی سنتز شده براساس سینتیک شبه درجه اول

## نتیجه گیری

مالا شیت سبز یکی از رنگدانه‌های سمی است به نحوی که باعث مسمومیت تنفسی شده و سرطان زاست. تماس با مالا شیت

## مراجع

- [1] Zhu, M.; Journal of Chemistry, 2013, 1-11, 2013.
- [2] Ozin, G.A.; Smal, 5, 1240-1244, 2009.
- [3] Sarkar, S.; Journal of Nanomaterials, 2014, 1-5, 2014.
- [4] Mercier, D.R.; Solid State Ionics, 29, 135-139, 2011.
- [5] Teng, Z.L.; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 384, 200-204, 2011.
- [6] Shin, Y.; Inorganic Chemistry Communications, 10, 642-645, 2007.
- [7] Rao, K.; Cancer Letters, 230, 260-270, 2005.
- [8] Xu, D.; Dalton Trans, 43, 3612-3617, 2014.
- [9] Herd, H.; Journal of Control Release, 153, 40-48, 2011.
- [10] Guthrie, F.A.; Journal of Chemical Education, 65, A336-null, 1988.



## Synthesis of SBA-15 nanoporous silica functionalized with an organic ligand containing carboxylic acid group for removal of aquaculture industry pollution

A. Badiie<sup>1</sup>, B.Hassanzadeh<sup>2,\*</sup> and R. Rahmanian<sup>3</sup>

1. Prof of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran University, Tehran, Iran

2. PhD Student in Applied Chemistry, Iranian Research Organization for Science & Technology (IROST), Tehran, Iran

3. PhD Student in Analytical Chemistry, Iranian Research Organization for Science & Technology (IROST), Tehran, Iran

Received: February 2014, First Revised: May 2014, Second Revised: August 2014, Accepted: September 2014

**Abstract:** The preparation of nano-structured silica has opened a wide field of applications since 1992 until now. In comparison with other nano-structured silica materials, SBA-15 exhibits thicker pore wall, higher pore volumes, and wider pores. The silica wall surface of nanoporous silica can be modified with organic groups to tailor their properties and achieve specific purposes. Among the main uses of nanoporous silica, it is well-known the design of adsorbents for environmental clean up and many reports can be found. Removal of dyes from aqueous solutions is one of the major problems in wastewater treatment, since they are mostly toxic. Malachite green, a triphenylmethane dye, has been widely used for the dyeing of leather, wool, and silk as well as used as a fungicide and antiseptic in aquaculture industry to control fish parasites and disease. But recently, MG has been found exhibiting carcinogenic, genotoxic, mutagenic, and teratogenic properties, and so the use of MG by the FDA is forbidden. In this study MG removed from waste water by using this carboxylic functionalized SBA-15 and the isotherm diagrams and its kinetic were studied. BET adsorption/desorption isotherm showed 603, 277, and 252 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> surface area for SBA-15, SBA-15-NH<sub>2</sub>, and SBA-15-COOH, respectively. Reduced surface area was related to step by step mesoporous functionalization. Isotherm study was done. Isotherm data obeyed the Freundlich model so that multi-layer adsorption of MG on SBA-15-COOH was expected. In comparison with two other adsorbent SBA-15-COOH led to a better result. SBA-15-COOH kinetics data for adsorption model obey semi-first order model.

**Keywords:** SBA-15, Malachite Green, Mesoporous, Adsorption

\*Corresponding author Email: Hassanzadeh.b@irost.ir