



سنتر آئروژل سیلیکا بر پایه TMOS و امکان سنجش توان آن برای جداسازی مولیبدن از پسابها در مقایسه با کربن آکتیو

سرور صادقی*^۲، محمد ربانی^۱، مرتضی خسروی^۱، فاطمه اهری هاشمی^۱، ایرج بیات^۱
۱- پژوهشکده علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۳۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران
۲- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، صندوق پستی: ۹۳۶-۱۹۵۸۵، تهران - ایران

چکیده: در این کار پژوهشی جذب سطحی مولیبدن بوسیله یک آئروژل سیلیکای جدید مورد بررسی قرار گرفته است. این آئروژل آبتگریز بر پایه پیش ماده TMOS (تترا متیل ارتوسیلیکات) در حضور دو پیش ماده کمکی، تری فلونورو پروپیل - تری متوکسی سیلان و دی اتیل-تری متیل سیلیل فسفیت ساخته شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که این آئروژل در غلظت‌های حدود ۱۰ppm، pH برابر با ۴، مدت مجاورت ۵ ساعت و میزان جذب برابر با ۱/۵ گرم برای حجم ۵۰ml از محلول، توانایی بسیار بالایی در جداسازی مولیبدن دارد. در مرحله بعد مطالعات سینتیکی انجام شده نشان داد که سرعت واکنش از مرتبه یک پیروی می‌کند و ثابت سرعت برابر با 0.1248 h^{-1} می‌باشد. بررسیهای ترمودینامیکی انجام شده نیز نشان‌دهنده امکان‌سنجی طبیعت جذب خود به خود یونهای مولیبدن بر روی آئروژل می‌باشد. مقایسه نتایج بدست آمده از آئروژل سیلیکا و کربن آکتیو، توان بیشتر آئروژل سیلیکای ساخته شده را در جداسازی مولیبدن به خوبی مشخص می‌کند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، مولیبدن، آئروژل سیلیکا، کربن آکتیو، آبتگریز، پیش ماده

Synthesis of a Silica Aerogel Based on TMOS and Feasibility Study of its Capability for Separation of Molybdenum from Wastewaters in Comparison with Activated Carbon

S. Sadeghi*², M. Rabbani¹, M. Khosravi², F. Ahari Hashemi¹, I. Bayat¹

1- Nuclear Science Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O. Box: 11365-3486, Tehran - Iran
2- Chemical Department, Islamic Azad University, AEOL, P.O. Box: 19585-936, Tehran - Iran

Abstract: In this research, adsorption of molybdenum has been investigated by a new silica aerogel. This hydrophobic silica aerogel synthesized on the basis of TMOS (tetra methyl ortho silicate) precursor and in the presence of two co-precursors, tri fluoro propyl-tri methoxy silane and di-ethyl tri-methyl silyl phosphite. As the obtained results show, this aerogel is highly capable to uptake Mo in an optimum concentration of metal solution of about 10 ppm, the optimum pH about 4, contact time about 5 hours and the adsorbent dose about 3gr for 50ml of metal solution. The kinetics approaches show that the rate of this adsorption follows a first order reaction and the rate constant (K_{ad}) is equal to $0.1248(\text{h}^{-1})$. The thermodynamic approaches have also been studied, and thereby the feasibility and the spontaneous nature of Mo ions adsorption on aerogel have been demonstrated. A comparison between obtained results from silica aerogel and the activated carbon shows the more capability of the synthesized silica aerogel.

Keywords: Adsorption, Molybdenum, Silica Aerogel, Activated Carbon, Hydrophobic, Precursor

۱- مقدمه

آلودگی منابع آبی در اثر ورود فلزات سنگین و سمی ناشی از فرایندهای صنعتی و اهمیت تصفیه این آلودگیها امروزه یک امر زیست محیطی و جهانی است. در پسابهای بسیاری از صنایع یک یا چند نوع از این فلزات سنگین و سمی یافت می‌شود که غلظت بعضی از آنها از حد مجاز بسیار بالاتر است، در نتیجه لزوم جداسازی این آلودگیها از پسابها قبل از ورود آنها به محیط زیست امری مهم تلقی می‌شود. این مسأله در سالهای اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته و راه حل‌های متفاوتی برای آن پیشنهاد شده است. یکی از این فلزات آلوده کننده که تصفیه آن از پسابها مشکل بسیاری از صنایع هسته‌ای می‌باشد مولیبدن است که تاکنون روشهای متفاوتی جهت حذف آن ارائه گردیده که مهمترین آنها استفاده از جاذبه‌های سطحی است، استفاده از جاذبه‌های بیولوژیکی مانند انواع خاصی از باکتری‌ها و جلبک‌ها منجر به توان جداسازی مولیبدن از پسابهای صنعتی دارای بازدهی در حد متوسط گردیده است. بازدهی جذب مولیبدن با جاذبه‌های ابتدایی مانند کربن آکتیو بسیار کم است، بطوریکه در شرایط بهینه بازدهی جذب مولیبدن بوسیله کربن آکتیو (مش ۶۰) از ۳۰ درصد تجاوز نمی‌کند. از جمله جاذبه‌های سطحی، آئروژلهایی بر پایه کربن یا سیلیکا و سایر مواد جاذب سطحی می‌باشند، آئروژل ترکیبی است از یک سری ذرات در حد نانومتر که در یک شبکه با آرایش سه بعدی و پیوند کووالانسی در کنار هم قرار گرفته‌اند. این ماده بسیار متخلخل بوده و سطح ویژه بسیار بزرگی دارد [۱]. آئروژلهای سیلیکا کاربردهای دیگری نیز دارند و از آنها می‌توان به عنوان دام برای حذف حلال‌های سمی یا مواد انفجاری استفاده کرد [۲]. یک نوع آئروژل سیلیکای کاملاً خالص و همگن تهیه شده است که برای ساخت نوع خاصی شیشه بکار می‌رود. آئروژلهای سیلیکا به دلیل دارا بودن خواص ویژه‌ای مانند ثابت دی‌الکتریک پایین، چگالی کم و پایداری حرارتی بالا به عنوان مواد دی‌الکتریک^(۱) برای کاربردهای الکتریکی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. آئروژلهای سیلیکا به دلیل خاصیت سبک بودن و ارزان بودن و تخلخل بالادر سیستم حمل دارویی نیز کاربرد دارند [۳]. سطح بهبود نیافته آئروژلهای سیلیکا دارای ۶-۴ گروه Si-OH در هر nm^۲ می‌باشد. بنابراین سطح آئروژل دارای خواص آبدوستی است، روشهای مختلفی برای آبگریز کردن سطح آئروژل مورد استفاده قرار گرفته است، یک روش عمده استفاده از پیش ماده کمکی است، این مواد با گروههای سطحی

آئروژل برهمکنش داشته و یک پوشش آب‌گریز روی سطح آن تشکیل می‌دهند. این مواد معمولاً ترکیباتی از الکیل-الکوکسی‌ها و کلرو سیلانها هستند. میزان آب‌گریز بودن آئروژل بستگی به نسبت مولی کمک پیش ماده به پیش ماده اصلی دارد، خواص ساختار ریز آئروژل با الکترون میکروسکوپی^(۲) شناسایی می‌شود، در گزارشها نشان داده شده است که بیشترین میزان یکنواخت بودن^(۳) ذرات و حفره‌ها با افزودن نسبت کاتالیزور به پیش ماده صورت می‌گیرد. بعلاوه بیشترین میزان کروی بودن با کاهش نسبت حلال به پیش ماده انجام‌پذیر است [۴]. غالباً برای پیش ماده تترامتوکسی سیلان از کمک پیش ماده پروپیل تری‌متوکسی سیلان استفاده می‌شود [۵].

۲- مواد و روشها

آئروژل مورد استفاده در این کار تحقیقی بر اساس TMOS (تترا متیل ارتو سیلیکات) و دو پیش ماده کمکی تری‌فلوئورو پروپیل-تری‌متوکسی سیلان و دی-اتیل تری-متیل سیلیل فسفیت می‌باشد. دلیل استفاده از این مواد بالا بردن میزان آبگریزی آئروژل است. روش سنتز به این ترتیب است که ابتدا نسبت مولی پیش ماده و پیش ماده کمکی، نوع و غلظت کاتالیست، میزان آب و حلال تعیین شده و سپس سنتز در سه مرحله انجام می‌گیرد. حلال مورد استفاده ایزو پروپانول بوده که توأم با آمونیاک و آب به عنوان کاتالیزور وارد واکنش می‌شود. سه مرحله سنتز عبارتند از: ۱- تهیه ژل ۲- ایجاد ژل پایدار ۳- خشک کردن ژل. در مرحله اول ۳۰ میلی‌لیتر TMOS با ۶ میلی‌لیتر از هر پیش ماده کمکی با هم مخلوط کرده، سپس ۳۶ میلی‌لیتر ایزو پروپانول به آن افزوده و از ۱۷ میلی‌لیتر آب و ۰/۱ میلی‌لیتر آمونیاک بعنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. به همراه مخلوط کاتالیزور ۹۰ میلی‌لیتر حلال هم کم کم با همزدن مداوم به محلول سیلیکا اضافه کرده و در این حالت ژل حاصل می‌گردد. در مرحله دوم برای اینکه ژل به حالت پایدار برسد آن را به یک قالب منتقل کرده و مدت کافی به آن داده شد تا پایدار شود. در مرحله خشک کردن، ژل حاصل درون یک آون حرارتی بتدریج تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود (نقطه جوش ایزو پروپانول ۸۳ درجه سانتی‌گراد است)، در این حالت حلال موجود در حفره‌های آئروژل سیلیکا، بتدریج از آن خارج شده و ژل حاصل خشک می‌گردد. محلول فلزی ۱۰۰ ppm مولیبدن از نمک آمونیوم هپتامولیبدات تهیه شد. برای سنجش

برای بررسی طبیعت جذب، ثابت ترمودینامیکی ΔG در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد از رابطه ۳ حساب شد، که در آن ΔG انرژی آزاد گیبس، T دما برحسب کلونین، R ثابت عمومی گازها برابر با 8.314×10^{-3} (Kj/mol K) و Kc ثابت تعادل است که نسبت بین غلظت فلز موجود در جاذب به غلظت فلز باقیمانده در محلول در زمان تعادل می باشد.

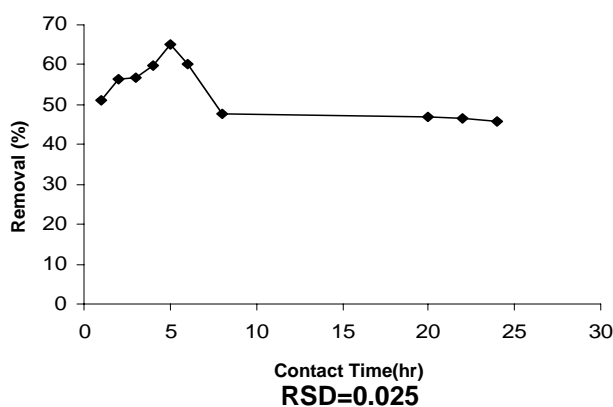
$$\Delta G = -RT \ln Kc \quad (3)$$

هر یک از آزمایشها ۳ بار تکرار شد و کلیه آزمایشهای انجام شده بر روی آتروژل سیلیکا مجدداً در مورد کربن آکتیو نیز تکرار شده و نتایج بدست آمده از دو جاذب مختلف با هم مقایسه شدند.

۳- یافته‌ها و نتایج

مقادیر بازده جذب حاصل از تغییرات زمانی از ۱ تا ۲۴ ساعت در شکل ۱ مشاهده می شود که با توجه به آن بیشینه جذب در مدت ۵ ساعت برابر با $0.65/14 \pm 0.06$ می باشد و بعد از آن یک روند تعادلی در سیستم جذب ایجاد می شود در حالیکه در مورد کربن آکتیو در ساعات اولیه کمتر از ۵ ساعت، بازده جذب از $0.39/26 \pm 0.05$ بیشتر نشده و در مدت‌های بیشتر از ۴۸ ساعت به بازده جذب سیلیکا آتروژل ($0.60/52 \pm 0.04$) می رسد.

در بررسی اثر غلظت اولیه محلول فلزی، نتایج جذب در شکل ۲ نشان داده شده است. بررسی این نمودار گویای این مطلب است که جذب مولیبدن توسط آتروژل سیلیکا در غلظت‌های



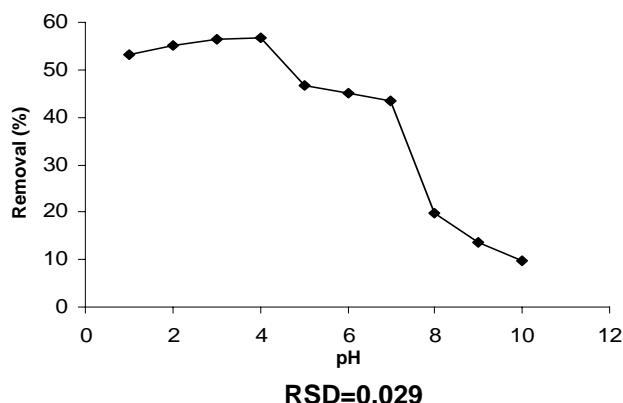
شکل ۱- اثر مدت مجاورت بر بازده جذب مولیبدن بوسیله آتروژل سیلیکا (غلظت اولیه برابر با ۲۰۰ ppm، pH برابر با ۴ و میزان جاذب برابر با ۰/۵ گرم).

توان جذب سطحی آتروژل، شناسایی عوامل مؤثر بر جذب سطحی مولیبدن و پس از آن بهینه‌سازی مقادیر آنها در مسیر بالا بردن بازده جذب مورد توجه قرار گرفت. از جمله عوامل مؤثر بر بازده جذب، مدت مجاورت محلول فلزی و جاذب آتروژل است. برای بررسی اثر این عامل محلول‌های فلزی با غلظت ۲۰۰ ppm و با pH برابر با ۴ در بالن ژوژه‌های ۵۰ میلی لیتری تهیه شده و با ۰/۵ گرم از آتروژل در مدت‌های مجاورت ۱ تا ۲۴ ساعت بر روی تکان‌دهنده^(۴) با دور ۲۰۰ rpm مجاور شدند. برای بررسی اثر غلظت اولیه فلز، محلول‌هایی با حجم ۵۰ میلی لیتر با غلظت‌های ۱۰-۴۰ ppm در pH برابر با ۴، با ۰/۵ گرم آتروژل سیلیکا بر روی تکان‌دهنده با دور ۲۰۰ rpm به مدت ۵ ساعت مجاور گردید. برای تعیین اثر pH، محلول‌هایی به حجم ۵۰ میلی لیتر با غلظت ۲۰۰ ppm، از pH ۱ تا ۱۰ با ۰/۵ گرم آتروژل بر روی تکان‌دهنده با دور ۲۰۰ rpm به مدت ۵ ساعت مجاور گردید. برای تنظیم pH از HNO_3 (۱ مولار) و NH_4OH (۱ مولار) استفاده شد. عامل مؤثر دیگر میزان جاذب است که برای بررسی اثر آن، محلول‌هایی به حجم ۵۰ میلی لیتر با غلظت ۲۰۰ ppm و با pH برابر با ۴ در مدت مجاورت ۵ ساعت با ۰/۵-۳ گرم جاذب بر روی تکان‌دهنده با دور ۲۰۰ rpm مجاور شدند. تمام محلول‌های فلزی پس از پایان مدت مجاورت و انجام عملیات جذب از آتروژل جدا شده و غلظت آنها با دستگاه جذب اتمی مدل SpectraAA-20 بدست آمد. بازده جذب از رابطه ۱ حساب شد که در آن غلظت اولیه محلول فلزی و Ce غلظت نهایی آن پس از جذب برحسب ppm است.

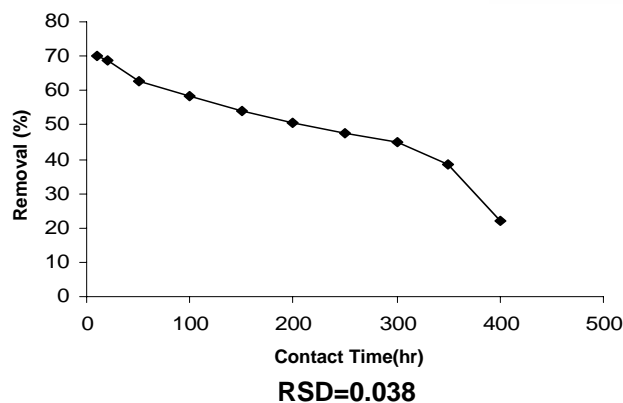
$$\text{Metal ion removal (\%)} = (Co - Ce) * 100 / Co \quad (1)$$

برای بررسی سینتیک واکنش جذب از رابطه ۲ استفاده شده که از رسم $\log(qe - q)$ برحسب زمان، مرتبه سرعت واکنش، و از شیب این نمودار ثابت سرعت واکنش (Kad) برحسب (h^{-1}) بدست می آید. در این رابطه qe مقدار فلز جذب شده در مدت تعادل برحسب ppm و q مقدار فلز جذب شده در مدت t می باشد و Kad ثابت سرعت واکنش است [۶].

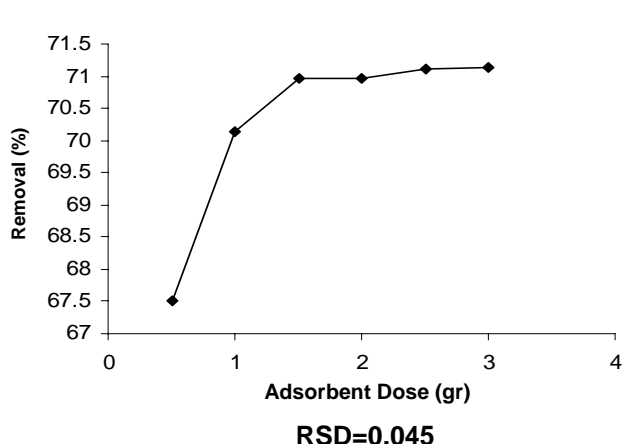
$$\log(qe - q) = \log qe - Kad * t / 2.303 \quad (2)$$



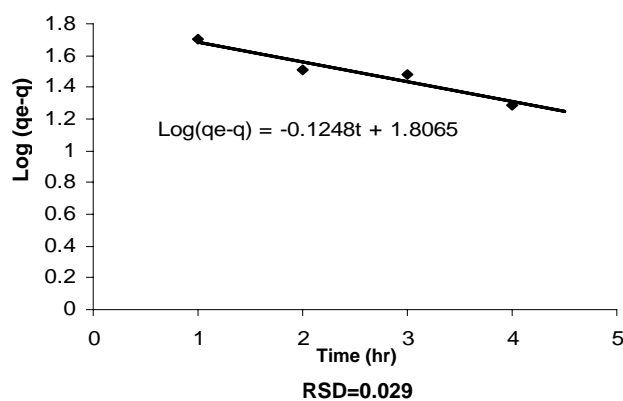
شکل ۳- اثر pH بر جذب مولیبدن بوسیله آئروژل سیلیکا (زمان ثابت = ۵ ساعت، غلظت اولیه برابر ۲۰۰ ppm و میزان جاذب برابر با ۰/۵ گرم).



شکل ۲- اثر غلظت اولیه محلول فلزی بر بازده جذب مولیبدن بوسیله آئروژل سیلیکا (زمان ثابت = ۵ ساعت، pH برابر با ۴ و میزان جاذب برابر با ۰/۵ گرم).



شکل ۴- اثر میزان جاذب بر راندمان جذب مولیبدن توسط آئروژل سیلیکا (زمان ثابت = ۵ ساعت، غلظت اولیه برابر ۲۰۰ ppm و pH برابر با ۴).



شکل ۵- معادله سرعت واکنش جذب مولیبدن توسط آئروژل سیلیکا.

به این ترتیب با استفاده از رابطه ۲ معادله سرعت واکنش جذب مولیبدن توسط آئروژل سیلیکا به صورت $\log(qe-q) = -0.1248t + 1.8065$ بدست آمده که با توجه به آن ثابت سرعت برابر با $0.1248 (h^{-1})$ است. محاسبات انجام شده

پایین تر با بازدهی بیشتری صورت می‌گیرد (0.70 ± 0.08 ٪)، در حالیکه کربن آکتیو در غلظت‌های کمتر از ۱۰ ppm و بالاتر از ۲۵۰ ppm جذب قابل توجهی ندارد و در بین این دو حد نیز توانایی جذب اندکی حدود $0.26/9 \pm 0.03$ ٪ دارد.

مقادیر بازده جذب در pHهای متفاوت در نمودار شکل ۳ نشان داده شده است که با توجه به این نمودار مشخص است که در pHهای اسیدی میزان جذب بالاتر است و بیشینه جذب در pH برابر با ۴ صورت می‌گیرد ($0.56/8 \pm 0.02$ ٪) اما در pHهای قلیایی (بالاتر از ۷) در اثر ایجاد رسوب $Mo(OH)_6$ از مقدار مولیبدن محلول کاسته شده و مانع بازدهی جذب بالا مشابه با pHهای اسیدی می‌گردد در حالیکه کربن آکتیو در pHهای اسیدی بیشتر از $0.25/9 \pm 0.03$ ٪ جذب نداشته و به مرور با افزایش pH جذب شدیداً کاهش می‌یابد.

در بررسی اثر میزان جاذب از ۰/۵ تا ۳ گرم، با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که جذب مولیبدن توسط آئروژل چندان وابسته به مقدار جاذب نیست و با افزایش دوز جاذب افزایش اندکی در میزان جذب مشاهده می‌شود در مورد کربن آکتیو نیز هر چند که تفاوتها چندان زیاد نیست اما وابستگی بیشتری با میزان جاذب ملاحظه می‌شود بطوریکه اختلاف از ۰/۵ گرم تا ۳ گرم جاذب کربن بازدهی را از $0.50/83 \pm 0.02$ ٪ به $0.63/47 \pm 0.02$ ٪ می‌رساند.

مطالعات انجام گرفته بر روی سینتیک واکنش نشان می‌دهد که مرتبه سرعت واکنش جذب مولیبدن بر روی سطح آئروژل سیلیکا مشابه با کربن آکتیو بر طبق شکل ۵ از مرتبه ۱ پیروی می‌کند و ثابت سرعت واکنش از شیب نمودار بدست می‌آید که

References:

1. A.K. Meena, G.K. Mishra, P.K. Rai, C. Rajagopal, P.N. Nagar, "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent," *J. of Hazardous Materials*, B122, 161-170 (2005).
2. S. Marzouk, F. Rachdi, M. Fourati, J. Bouaziz, "Synthesis and grafting of silica aerogels," *Colloids and Surfaces A*, 234, 109-116 (2004).
3. G.S. Kim, S.H. Hyun, "Synthesis and characterization of silica aerogel films for inter-metal dielectrics via ambient drying," *Thin Solid Films*, 460, 190-200 (2004).
4. A.V. Rao, M.M. Kulkarni, D.P. Amalnerkar, Tanay Seth, "Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor," *J. of Non-Crystalline Solids*, 330, 187-195 (2003).
5. A.V. Rao, G.M. Pajonk, "Effect of methyltrimethoxysilane as a co-precursor on the optical properties of silica aerogels," *J. of Non-Crystalline Solids*, 285, 202-209 (2001).
6. B. Lagergen, V.P. Svenka, "Adsorption of cellulose triacetate on Calcium Silicate," *Environ. Poly*, 5, 525 (1939).

مربوط به ثابت ترمودینامیکی ΔG و مقدار منفی این پارامتر $\Delta G = -1/548 \text{ (Kj/mol)}$ که از رابطه شماره ۳ بدست می آید نشان دهنده طبیعت خود به خود جذب مولیبدن توسط این جاذب است.

۴- بحث و نتیجه گیری

نتایج بدست آمده بیانگر این مطلب است که سیلیکا آئروژل ساخته شده بر پایه TMOS توانایی بسیار بالایی در جذب مولیبدن داشته و در مقایسه با کربن آکتیو از کارایی بالاتری برخوردار است. همچنین مطالعات سسینتیک و ترمودینامیک پدیده جذب مولیبدن نشان دهنده خود به خودی بودن طبیعت جذب و سرعت قابل قبول این واکنش است. بیشینه جذب در زمانهای کمتر از ۵ ساعت عملکرد سریع این جاذب است، زیرا در مورد کربن آکتیو به زمانهای بیشتر از ۴۸ ساعت برای رسیدن به بازده مشابه نیاز است. بعلاوه، بازده بالا در pH های اسیدی و در غلظت های کم نشان دهنده کارایی این جاذب در تصفیه پسابهای صنعتی است، چرا که غالباً مشکل اساسی در امر تصفیه پسابها فقدان روشهای کارا و سریع در شرایط بروز آلودگیهای با غلظت کم و پسابهای اسیدی می باشد و این در حالیست که با استفاده از تنها ۰/۵ گرم از آئروژل سنتز شده در غلظتهای پایین می توان به بازده بالای ۷۰٪ رسید. این آئروژل ممکن است مبنای بسیاری از مطالعات بعدی در زمینه سیستمهای حمل دارویی یا حذف سایر فلزات و ماکرومولکولهای آلی قرار گیرد که جداسازی آنها با روشهای رایج از کارایی و بازده رضایت بخشی برخوردار نیست.

پی نوشت ها:

- ۱- Intermetal Dielectric
- ۲- Scanning Electron Microscopy (SEM)
- ۳- Uniform
- ۴- Shaker