

ساخت هیبرید آلی- معدنی آمینی بر پایه ماده نانو ساختار سیلیسی SBA-15 و استفاده از آن در حذف یون‌های فلزات سنگین از محلولهای آبی

افسانه شهبازی^۱ حبیباله یونسی^۲ علیرضا بدیعی^۳

(دریافت ۹۰/۱/۲۵ آخرین اصلاحات ۹۰/۸/۱۰ پذیرش ۹۰/۸/۱۵)

چکیده

فلزات سنگین از نظر زیستی قابل تجزیه نیستند و به دلیل تجمع در بافتهای زنده، سبب بروز اختلالات عصبی و سرطان می‌شوند. بنابراین حذف این عناصر از محیطهای آبی و پسابها از الزامات محیط‌زیستی و بهداشتی محسوب می‌گردد. در این تحقیق ابتدا مزوپور سیلیسی نانو متخلخل SBA-15 با روش هیدروترمال ساخته شد و سپس با قرار دادن گروههای آمینی ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان با غلظتهای ۴ (NH₂(4mM)-SBA-15)، ۶ (NH₂(6mM)-SBA-15) و ۸ (NH₂(8mM)-SBA-15) میلی مول روی سطح آن، سطح مزوپور اصلاح و از آنها به عنوان جاذب فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم استفاده گردید. ویژگی جاذبهای ساخته شده از نظر ساختار کریستالی، مورفولوژی، مساحت سطح و سایر پارامترها با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس، تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز سطح ویژه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت آمین از ۴ به ۸ میلی مول، درصد جذب از ۴۶/۱ به ۱۰۰ درصد برای سرب، از ۴۴/۲ به ۷۹/۳ درصد برای مس و از ۲۶/۸ به ۶۷ درصد برای کادمیم رسید. بنابراین NH₂(8mM)-SBA-15 به عنوان جاذب مطلوب انتخاب گردید و اثرات زمان تماس، دز جاذب، pH و غلظت اولیه فلزات بر کارایی جذب در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین نتایج حاصل از جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ بررسی گردید. بیشینه ظرفیت جذب تعادلی معادل ۱۵/۹ میلی گرم بر گرم برای سرب، ۱۳/۱ میلی گرم بر گرم برای مس و ۱۱/۲ میلی گرم بر گرم برای کادمیم به دست آمد. از آنجایی که جاذب ساخته شده از دسته مواد زیست‌سازگار بوده و از کارایی جذبی مناسبی برخوردار است لذا به منظور مطالعات آتی در حذف فلزات سنگین توصیه می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: ساخت هیبرید آلی-معدنی، SBA-15، فلزات سنگین، مدل جذب، تصفیه فاضلاب

Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Amine Based on Nanostructured Silicate Materials and Its Application for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution

Afsaneh Shahbazi¹ Habibollah Younesi² Alireza Badiet³

(Received Apr. 14, 2011 Revised Nov. 1, 2011 Accepted Nov. 6, 2011)

Abstract

The heavy metals are nonbiodegradable that can accumulate in living tissues which cause cancers and neural problems in human. From an environmental health point of view, it is therefore necessary to remove them from aqueous solution and wastewater. In this research work, nanoporous silica SBA-15 was synthesized by hydrothermal method and then functionalized by three different concentrations of 3-aminopropyltriethoxysilane, namely 4 [(NH₂(4mM)-SBA-15)], 6 [NH₂(6mM)-SBA-15] and 8 [NH₂(8mM)-SBA-15] mM, in order to be used as adsorbent for lead, copper and cadmium ions removal. The materials have been characterized by means of X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), nitrogen adsorption-desorption, and FTIR spectroscopy. The results showed that the removal percentage was increased from 46.1 to 100 for lead, from 44.2 to 79.3 for copper and from 26.8 to 67.0 for cadmium with increasing concentration of amine groups from 4 to 8 mM. Thus, NH₂(8mM)-SBA-15 was selected as an adsorbent in subsequent experiments. The effects of adsorbent dose, contact time, pH and initial concentration of metal ions on adsorption efficiency in batch system were studied. The experimental data were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherm models. Maximal equilibrium uptake capacity of 15.9 mg/g for lead, 13.1 mg/g for copper and 11.2 mg/g for cadmium was obtained. Consequently, the nano-structural adsorbent prepared has appropriate adsorption efficiency therefore it can be considered for the removal of heavy metal ions in future study.

Keywords: Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid, SBA-15, Heavy Metals, Adsorption Model, Wastewater Treatment.

1. Assist. Prof., Institute of Environmental Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran
2. Assoc. Prof. of Environmental, Dept. of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Tehran (Corresponding Author) (+98 122) 6253101 hunesi@modares.ac.ir
3. Assoc. Prof., Dept. of Chemistry, College of Sciences, Tehran University, Tehran

۱- استادیار پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران
۲- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
(نویسنده مسئول) ۰۱۲۲۶۲۵۳۱۰۱@modares.ac.ir hunesi@modares.ac.ir
۳- دانشیار دانشکده شیمی، پردیس علوم پایه، دانشگاه تهران

MCM-41 عامل دار شده با آمینوپروپیل به جذب یون‌های فلزات سنگین پرداختند. نتایج نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب تعادلی این جاذب ۰/۲۷، ۰/۲۲ و ۰/۱۶ میلی‌مول بر گرم به ترتیب برای یون‌های سرب، نیکل و کادمیم است [۹]. آگوآدو و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۹ به این نتیجه رسیدند که افزایش گروه‌های آمینی روی سطح مزوپور می‌تواند سبب افزایش کارایی جذب شود [۱]. از آن جایی که از مزوپور سیلیسی SBA-15^۳ کمتر در مطالعات جذب فلزات سنگین استفاده شده است لذا در این تحقیق از مزوپور سیلیسی SBA-15 به منظور حذف فلزات سنگین سرب، کادمیم و مس از پساب ساختگی استفاده شد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- سنتز مزوپور سیلیسی SBA-15

روشهای مختلفی برای تهیه SBA-15 ابداع شده است که در این تحقیق از روش هیدروترمال استفاده شد [۱۳]. در این روش ۴ گرم سورفکتانت پلورونیک P123، در ۲۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ و ۱۰۴ گرم آب مقطر کاملاً حل گردید. نقش سورفکتانت تشکیل قالب اصلی مزوپور SBA-15 است که به شکل شش وجهی است. پس از این که مخلوط کاملاً یک دست شد منبع سیلیسی تترا اتیل ارتو سیلیکا به آهستگی به آن اضافه و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس روی همزن قرار گرفت. سپس با افزایش دما تا ۹۰ درجه سلسیوس، مخلوط در شرایط سکون قرار داده شد تا منبع سیلیسی روی سطح قالب شش وجهی ایجاد شده توسط سورفکتانت بنشیند. پس از گذشت ۲۴ ساعت، ماده جامد سفید رنگ با استفاده از کاغذ صافی جدا گردید. در مرحله آخر با قرار دادن ماده جامد درون کوره‌ای با دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت، قالب سورفکتانتی در مجاورت هوا سوخته و ماده نانو متخلخل سیلیسی SBA-15 به دست آمد.

۲-۲- آمین دار نمودن سطح SBA-15

به منظور آمین دار نمودن SBA-15 با مقادیر مختلفی از آمین، ابتدا مقدار مشخصی از SBA-15 در سه بالن ریخته شد و با قرار دادن آنها درون آون خلأ در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۶ ساعت، سطح SBA-15 خشک گردید. سپس مقدار مساوی از تولوئن به بالن‌ها اضافه و به مدت ۱ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفتند تا SBA-15 کاملاً درون تولوئن پخش شود. سپس به ازای هر گرم SBA-15 به ترتیب به بالن‌ها ۴، ۶ و ۸ میلی‌مول تری آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان به عنوان منبع آمین اضافه شد و به مدت

افزایش میزان فلزات سنگین در منابع آب سبب بروز مشکلات جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم‌های طبیعی شده است زیرا این دسته از فلزات بسیار پایدار بوده و قابلیت تجمع در بدن موجودات زنده را دارند. بیشتر فلزات سنگین حتی در غلظتهای اندک نیز سمی هستند. پسابهای صنعتی به عنوان منشأ اصلی ورود فلزات سنگین به محیط‌های آبی شناخته شده‌اند که از مهم‌ترین این صنایع می‌توان به معدن‌کاوی، رنگ‌سازی، آبکاری، نساجی و پالایشگاهها اشاره نمود [۱]. سرب، مس و کادمیم فلزات سنگین مضر هستند که به مقدار زیاد در پساب خروجی برخی از صنایع یافت می‌گردند [۲-۴]. تاکنون روشهای مختلفی به منظور تصفیه پسابهای صنعتی و حذف فلزات سنگین به کار گرفته شده است که می‌توان به فرایند تبادل یونی، اسمز معکوس، ترسیب، نانوفیلتراسیون، همآوری و انعقاد و استفاده از جاذبها اشاره نمود.

فرایند جذب فلزات سنگین توسط جاذبها یک فرایند فیزیکوشیمیایی است که به دلیل ساده‌تر و همچنین ارزان‌تر بودن نسبت به سایر روشها، به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است [۵ و ۶]. همچنین بازیابی جاذب از طریق فرایند واجذب و استفاده مجدد از آن، باعث اقتصادی بودن این روش نسبت به سایر روشها شده است [۷]. در سالهای اخیر استفاده از نانو مواد و نانو متخلخل سیلیسی (مزوپورهای سیلیسی) به منظور حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی به عنوان روشهای نوین، کارا و مقرون به صرفه مورد توجه قرار گرفته‌اند.

مزوپورهای سیلیسی از دسته جاذبهای زیست‌سازگار بوده که مساحت سطح بسیار زیاد در آنها و وجود حفره‌های نانویی بسیار منظم، سبب افزایش کارایی در آنها و فرایند جذب شده است [۸-۱۰]. هر چند سطح مزوپور به دلیل حضور گروههای سیلانول (Si-OH) قابلیت جذب کاتیون‌های فلزی را دارد اما از طریق اصلاح شیمیایی سطح، می‌توان ظرفیت جذب آنها را به طور چشمگیری افزایش داد. طیف وسیعی از گونه‌های فلزی، توانایی جذب روی مزوپورهای سیلیکاتی عامل دار شده با گروههای آمینی را دارند [۱۱].

بن‌هامو و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۹ عامل آلی دودسیل آمین با یک زنجیره بلند آلکیلی شامل ۱۲ اتم کربن در طول زنجیره که دارای یک گروه آمین در انتهای زنجیره خود بود را روی سطح مزوپور MCM-41 قرار دادند. آنها موفق به سنتز جاذب مناسبی برای جذب کاتیون‌های فلزات سنگین به خصوص مس و سرب شدند [۱۲]. حیدری و همکاران در سال ۲۰۰۹ با استفاده از

² Aguado et al.

³ Santa Barbara Amorphs

¹ Benhamou et al.

۲۴ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفت. در پایان مواد جامد به صورت پودر سفید رنگ با استفاده از کاغذ صافی جدا شده و به ترتیب با نامهای NH₂(4mM)-SBA-15، NH₂(6mM)-SBA-15 و NH₂(8mM)-SBA-15 نامگذاری شدند.

۲-۳- شناسایی و تعیین ویژگی‌های جاذب ساخته شده

به منظور مشخص نمودن ساختار کریستالی مزوپور سیلیسی نانو متخلخل SBA-15، آنالیز پراش پرتو ایکس^۱ به وسیله دستگاه پراش مدل فیلیپس^۲ ساخت کشور هلند، مجهز به آند مس ثبت گردید. شکل ظاهری و مورفولوژی مزوپور سیلیسی با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی^۳ که به وسیله میکروسکوپ SEM, LEO 1455VP محصول کشور انگلستان تهیه گردید، مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح SBA-15 و اندازه و حجم حفره‌های آن قبل و بعد از قرار گرفتن گروه‌های آمینی از طریق آنالیز سطح ویژه (BET) بر مبنای گاز جذب شده در سطح حفره‌های مزوپور به وسیله دستگاه آنالیز جذب و واجذب نیتروژن^۴ ساخت کشور ژاپن مشخص گردید. همچنین آنالیز FTIR به منظور شناسایی گروه‌های آلی قرار گرفته روی سطح مزوپور به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مادون قرمز^۵ انجام شد.

۲-۴- آزمایش جذب فلزات سنگین در سیستم ناپیوسته

به منظور بررسی ظرفیت جذب جاذبهای NH₂(4mM)-SBA-15، NH₂(6mM)-SBA-15 و NH₂(8mM)-SBA-15 و انتخاب نوع جاذب، آزمایش جذب در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. ۰/۶ گرم از هر جاذب به طور جداگانه به ارلن ۲۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نیترا ته هر یک از فلزات سرب، کادمیم و مس با غلظت ۷۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه گردید و روی همزن با دور ۱۵۰ دور در دقیقه قرارداد شد. سپس با فاصله‌های زمانی مشخص از این مخلوط نمونه برداری شد و بلافاصله پس از نمونه برداری، میزان غلظت فلز مورد مطالعه با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل فیلیپس محصول کشور آمریکا^۶ اندازه‌گیری گردید. به منظور محاسبه درصد جذب فلزات سنگین توسط جاذب از رابطه ۱ استفاده شد

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه

R درصد جذب فلزات سنگین، C₀ غلظت اولیه فلز سنگین بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_t غلظت فلز سنگین در زمان‌های نمونه برداری t بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

همچنین میزان جذب در زمان تعادل (ظرفیت جذب تعادلی) از رابطه ۲ محاسبه شد

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

که در این رابطه

q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C₀ غلظت اولیه فلز سنگین بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت فلز سنگین در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر، W جرم جاذب بر حسب گرم است. با استفاده از نتایج این بخش می‌توان بهترین جاذب را که بیشترین درصد جذب را نشان داده است انتخاب نمود.

۲-۴-۱- بررسی پارامترهای موثر بر جذب

۲-۴-۱-۱- دز جاذب

به منظور بررسی اثر دز جاذب بر میزان و ظرفیت جذب، دزهای مختلف از جاذب (۰/۳، ۰/۶ و ۰/۹ گرم در لیتر) در سیستم ناپیوسته^۷ مورد نظر ریخته شد و ۵۰ میلی‌لیتر از محلول تک فلزی با غلظت ۷۰ میلی‌گرم در لیتر به آن اضافه گردید. بیج به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه روی همزن قرار گرفت و پس از صاف نمودن نمونه، میزان غلظت یون فلزی در محلول صاف شده اندازه‌گیری و پارامترهای ظرفیت جذب تعادلی و درصد جذب محاسبه شد. در ادامه مطالعات جذب، از دز مناسب به دست آمده استفاده گردید.

۲-۴-۱-۲- اثر pH

در بیج مورد آزمایش، ۰/۶ گرم در لیتر از جاذب NH₂(8mM)-SBA-15 ریخته شد و ۵۰ میلی‌لیتر از محلول تک فلزی با pHهای ۲، ۴، ۵، ۶ و ۷ به آن اضافه گردید. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه روی همزن قرار داده شد و پس از صاف نمودن نمونه، میزان غلظت یون فلزی در محلول صاف شده اندازه‌گیری شد. از طریق محاسبه ظرفیت جذب تعادلی و درصد جذب، pH مناسب انتخاب گردید.

۲-۴-۱-۳- زمان تماس

به منظور بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب، مقدار ۰/۶ گرم در لیتر در بیج مناسب ریخته شد و ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول تک فلزی

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

² Philips X'pert MPD Diffractometer

³ Scanning Electron Microscopy (SEM)

⁴ BELsorp-mini II Volumetric Adsorption analyzer

⁵ Bruker Vector 22 Infrared Spectrophotometer

⁶ AAS, Philips PU9400X, USA

⁷ Batch

با غلظت ۷۰ میلی‌گرم در لیتر و pH معادل ۴ به آن اضافه گردید و روی همزن قرار داده شد. سپس در فواصل زمانی مناسب ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه از مخلوط نمونه برداری گردید و پس از صاف نمودن آن، به وسیله دستگاه جذب اتمی آنالیز شد. از طریق محاسبه ظرفیت جذب تعادلی و درصد جذب زمان تعادلی، زمان تعادلی مناسب به دست آمد.

۲-۴-۱-۴- غلظت اولیه یون فلزی

در این مطالعه اثر غلظت اولیه فلز سنگین بر میزان جذب با آزمایش غلظتهای ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. به این صورت که در بچ مورد آزمایش، ۰/۶ گرم در لیتر از جاذب NH₂(8mM)-SBA-15 ریخته شد و ۵۰ میلی‌لیتر از محلول تک فلزی با غلظتهای مورد نظر و اسیدیته ۴ به آن اضافه گردید. مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای آزمایشگاه روی همزن قرار داده شد و پس از صاف نمودن نمونه، میزان غلظت یون فلزی در محلول صاف شده اندازه‌گیری شد. غلظت مناسب از طریق محاسبه ظرفیت جذب تعادلی و درصد جذب مناسب، انتخاب گردید. با استفاده از داده‌های این بخش، مطالعات ایزوترم جذب انجام و بیشینه ظرفیت جذبی جاذب بر حسب میلی‌گرم فلز جذب شده به ازای هر گرم جاذب برآورد گردید. مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ که از پرکاربردترین این مدل‌ها هستند به ترتیب با استفاده از روابط ۳ و ۴ توصیف می‌شوند

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

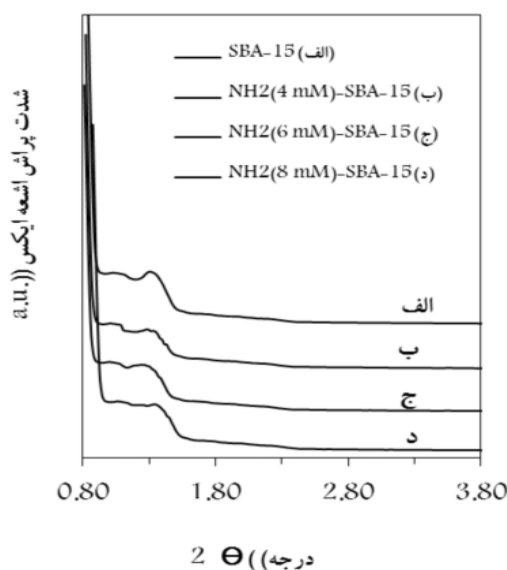
که در این روابط

q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت فلز سنگین در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_m بیشینه ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، b ثابت لانگمیر بیانگر انرژی جذب و k_f و n ثابتهای فروندلیچ به ترتیب بیانگر بیشینه ظرفیت جذب و شدت جذب هستند. به منظور برآزش مدل‌های ایزوترمی بر داده‌های جذب تعادلی و برآورد ثابتهای هر مدل، با استفاده از برنامه آماری SigmaPlot، مدل‌های رگرسیون غیرخطی مناسب به کار گرفته شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی و تعیین ویژگی‌های جاذب سنتز شده

نتایج الگوی پراش اشعه ایکس برای SBA-15 و جاذبهای NH₂(4mM)-SBA-15، NH₂(6mM)-SBA-15 و



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس زاویه کم: (الف) SBA-15 عامل دار نشده، (ب) ۴ میلی‌مول بر گرم، (ج) ۶ میلی‌مول بر گرم و (د) ۸ میلی‌مول بر گرم APTES به‌ازای هر گرم مزوپور

نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی در شکل ۲ ارائه شده است. تصویر SEM مزوپور ساخته شده حاکی از مورفولوژی ریسمانی شکل است که از نظر شکل ظاهری، SBA-15 ساخته شده کاملاً مطابق با نتایج مطالعات معتبر پیشین است [۱۳].

نتایج آنالیز سطح سنجی (BET) به صورت ایزوترم جذب- واجذب برای هر سه جاذب سنتز شده به همراه SBA-15 عامل دار نشده در شکل ۳ آورده شده است. طبق طبقه‌بندی آیوپاک^۱ شکل ایزوترم تمام نمونه‌ها از نوع IV و مربوط به ساختارهای متخلخل با اندازه حفره‌هایی بین ۲ تا ۳۰ نانومتر است.

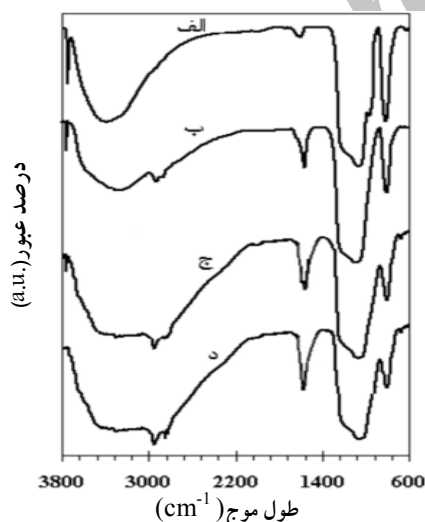
¹ IUPAC

شبهه به هم فشرده سیلیکاتی است. پیک تیز در ناحیه 3745 cm^{-1} مربوط به حضور گروههای سیلانولی (Si-OH) روی سطح SBA-15 است. سه پیک توضیح داده شده، از پیکهای شاخص در سیلیکای مزوپوری SBA-15 هستند که در نمونه سنتز شده به طور کاملاً واضح مشاهده شده است [۱۴].

جدول ۱- مساحت سطح، حجم و قطر حفره‌ها در SBA-15 و جاذبهای NH2-SBA-15

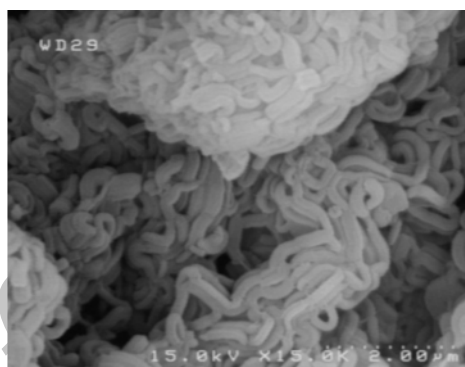
| مزوپور | مساحت سطح (m^2/g) | قطر حفره (nm) | حجم حفره (cm^3/g) |
|----------------------|--|------------------|--|
| SBA-15 | ۶۰۴/۲ | ۷/۱ | ۱/۷ |
| ۴ mmol APTES/g-SBA15 | ۵۸۳/۴ | ۶/۶ | ۱/۳ |
| ۶ mmol APTES/g-SBA15 | ۴۸۶/۳ | ۵/۴ | ۱/۱ |
| ۸ mmol APTES/g-SBA15 | ۳۹۹/۹ | ۴/۷ | ۰/۹۹ |

در شکل ۴- الف، ب و د، باند جذب شده در 1570 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمین قرار گرفته روی سطح مزوپور است که تا حدی با پیک 1630 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند O-H در مولکولهای آب جذب شده روی سطح SBA-15 است، همپوشانی یافته است. البته با افزایش میزان آمین واکنش دهنده، شدت پیک در این ناحیه افزایش یافته است. همچنین پیک مشاهده شده در 2854 cm^{-1} و 2958 cm^{-1} در نمونه‌های آمین‌دار شده مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H در گروه پروپیل آمین است که با افزایش میزان آمین واکنش دهنده شدت این پیک افزایش یافته است. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز FTIR می‌توان اظهار نمود که گروه آمینی با موفقیت روی سطح نانو حفره‌های مزوپور قرار گرفت.

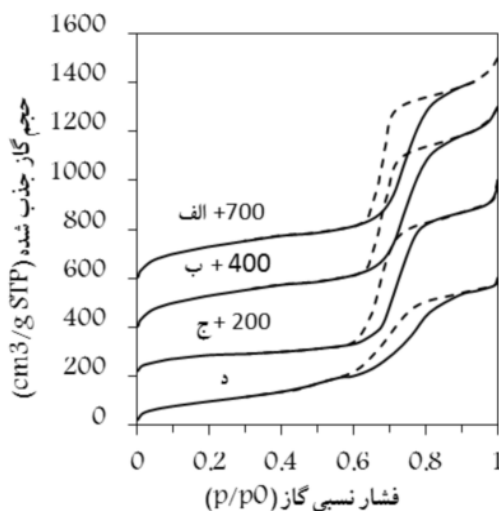


شکل ۴- طیف بینی FTIR (الف) SBA-15 عامل‌دار نشده، (ب) ۴ میلی‌مول بر گرم، (ج) ۶ میلی‌مول بر گرم و (د) ۸ میلی‌مول بر گرم APTES به‌ازای هر گرم مزوپور

همچنین حلقه پسماند ایجاد شده بین ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن، طبق طبقه بندی آیوپاک از نوع H1 و بیانگر ساختار متخلخل مزوپوری در نمونه سنتز شده است. ویژگی‌های فیزیکی بافت SBA-15 و مزوپورهای عامل‌دار شده با مقادیر مختلف از APTES در جدول ۱ خلاصه شده است. با توجه به جدول ۱، با قرار گرفتن گروههای آمینی روی سطح SBA-15، سطح، حجم و قطر حفره‌ها کاهش یافته است که تایید کننده پوشیده شدن سطح داخلی مزوپور با گروههای آمین است. علاوه بر این، با افزایش غلظت آمین واکنش دهنده، مساحت سطح، حجم و قطر حفره‌ها از کاهش بیشتری برخوردار شده است.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی مزوپور سیلیسی SBA-15 با بزرگنمایی ۲ میکرومتر



شکل ۳- ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن (الف) SBA-15 عامل‌دار نشده، (ب) ۴ میلی‌مول بر گرم، (ج) ۶ میلی‌مول بر گرم و (د) ۸ میلی‌مول بر گرم APTES به‌ازای هر گرم مزوپور

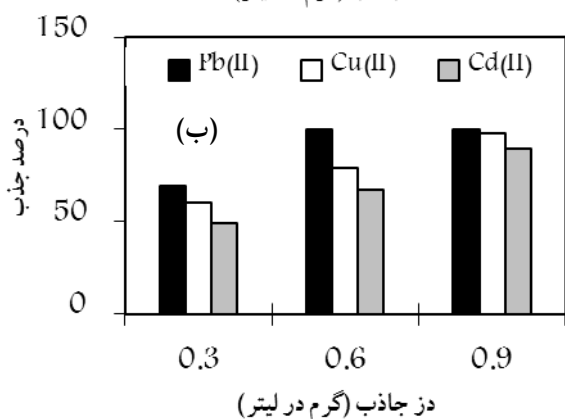
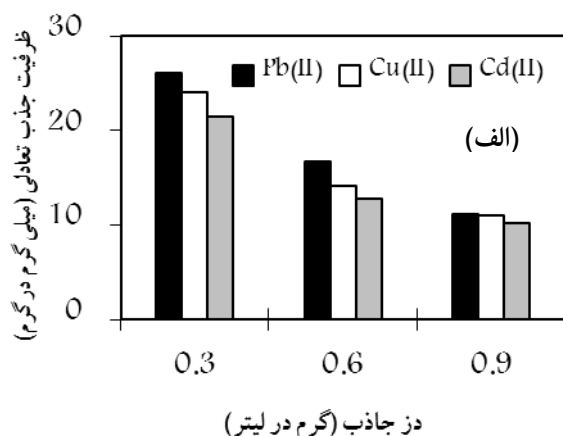
نتایج طیف بینی FTIR برای هر سه جاذب سنتز شده به همراه SBA-15 عامل‌دار نشده در شکل ۴ نشان داده شده است. در تمام نمونه‌ها پیک مشاهده شده در 111 cm^{-1} و 1068 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si در

۲-۳- نتایج بررسی جذب فلزات سنگین در سیستم ناپیوسته

۱-۲-۳- انتخاب نوع جاذب

درصد جذب فلزات سرب، کادمیم و مس توسط جاذبهای سیلیسی نانو متخلخل $\text{NH}_2(4\text{mM})\text{-SBA-15}$ ، $\text{NH}_2(6\text{mM})\text{-SBA-15}$ و $\text{NH}_2(8\text{mM})\text{-SBA-15}$ در سیستم جذب ناپیوسته بررسی گردید (شکل ۵). به طور کلی فلزات بر اساس ویژگیهای ترمودینامیکی و شیمیایی برای تشکیل کمپلکس با آنیون ها به سه دسته کلی فلزات نرم، سخت و حد واسط تقسیم می شوند. فلزات نرم که در آنها نسبت بار یون به شعاع یون بسیار کوچک است، تمایل زیادی برای ایجاد پیوند کووالانسی با گروههایی که دارای اتم های نیتروژن و گروههای آمین در ساختار خود هستند، دارند [۱۵]. ویژگی نرم بودن در فلزات مورد مطالعه به صورت سرب $< \text{مس} <$ کادمیم است. بنابراین همان طور که از شکل مشخص است با افزایش غلظت گروه آمینی از ۴ میلی مول به ۸ میلی مول، درصد جذب هر سه فلز مورد مطالعه به دلیل افزایش سایت های جذب افزایش یافته است. به طوری که بیشترین درصد جذب مربوط به $\text{NH}_2(8\text{mM})\text{-SBA-15}$ و به ترتیب معادل ۱۰۰، ۷۹/۳ و ۶۷ درصد برای سرب، مس و کادمیم است (شکل ۵). همچنین در شرایط یکسان، همواره میزان جذب فلز سرب بیشتر از مس و میزان جذب فلز مس بیشتر از کادمیم بوده است زیرا درصد جذب فلزات با کاهش خصوصیات نرمی آنها کاهش یافته است (شکل ۵). با توجه به نتایج، جاذب $\text{NH}_2(8\text{mM})\text{-SBA-15}$ به دلیل وجود سایت های جذب بیشتر و ویژگی های جذبی بهتر نسبت به $\text{NH}_2(4\text{mM})\text{-SBA-15}$ و $\text{NH}_2(6\text{mM})\text{-SBA-15}$ به عنوان جاذب انتخاب گردید.

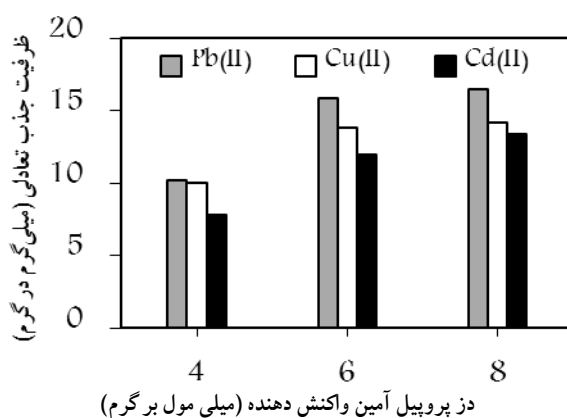
۶- الف و ب ارائه گردیده است. هرچند با افزایش دز جاذب از ۰/۳ به ۰/۹ گرم در لیتر، درصد جذب فلز افزایش می یابد، اما ظرفیت جذب تعادلی با افزایش دز جاذب کاهش می یابد. لذا به لحاظ اقتصادی، پارامتر تعیین کننده دز بهینه جاذب علاوه بر درصد جذب، ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی گرم جذب شونده به ازای هر گرم جاذب نیز است. بنابراین از بین دزهای مورد مطالعه دز ۰/۶ گرم در لیتر انتخاب گردید. زیرا علاوه بر درصد جذب مناسب از میزان ظرفیت جذب مناسبی نیز برخوردار است. بیشینه ظرفیت جذب برای این دز برای فلزات سرب، مس و کادمیم به ترتیب معادل ۱۶/۱، ۱۴/۳ و ۱۱/۵ میلی گرم بر گرم بود. لازم به ذکر است به دلیل این که درصد جذب یون های فلزی در دزهای پایین تر از ۰/۳ گرم در لیتر بسیار اندک و غیر قابل قبول بود، لذا دزهای پایین تر گزارش نشدند.



شکل ۶- اثر دز جاذب $\text{NH}_2(8\text{mM})\text{-SBA-15}$ بر ظرفیت جذب تعادلی (الف) و درصد جذب (ب) فلزات سرب، مس و کادمیم

۳-۲-۳- اثر pH

با تغییر pH اولیه پساب ساختگی، اثر این پارامتر روی میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۷ اثر pH بر میزان جذب نشان داده شده است. طبق نتایج با افزایش pH از ۲ به ۴ میزان جذب افزایش می یابد زیرا در pH های بسیار اسیدی حضور یون های

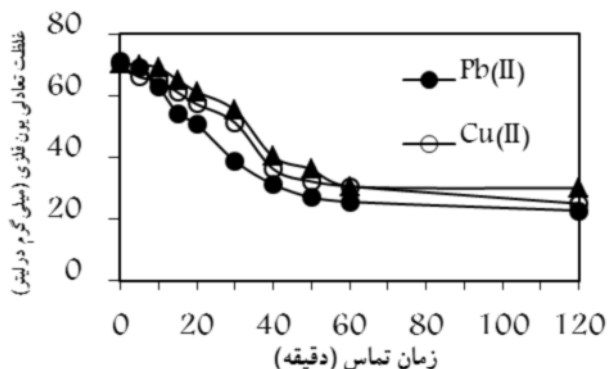


شکل ۵- اثر افزایش دز پروپیل آمین روی سطح مزوپور بر درصد جذب فلزات سرب، مس و کادمیم

۳-۲-۳- اثر دز جاذب

به منظور انتخاب مؤثرترین دز جاذب، آزمایش جذب فلزات سنگین مورد مطالعه با استفاده از $\text{NH}_2(8\text{mM})\text{-SBA-15}$ و با دزهای ۰/۳، ۰/۶ و ۰/۹ گرم در لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج در شکل

و همکاران^۳ در سال ۲۰۰۹ و حیدری و همکاران در سال ۲۰۰۹ به نتایج مشابهی دست یافته‌اند [۱ و ۹].



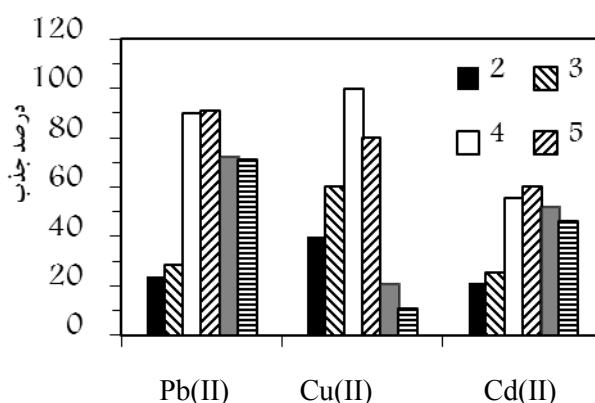
شکل ۸- اثر زمان تماس بر غلظت تعادلی فلزات سرب، مس و کادمیم

۳-۲-۵- اثر غلظت اولیه فلزات سنگین

در این مطالعه با تغییر غلظت اولیه یون‌های فلزات سنگین از ۳۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر اثر غلظت اولیه بر درصد جذب فلزات سرب، مس و کادمیم توسط $\text{NH}_2(8\text{mM})\text{-SBA-15}$ مورد بررسی قرار گرفت و فرایند جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ مدل‌سازی گردید (شکل ۹ و جدول ۲). هر دو مدل به خوبی با داده‌های جذب تعادلی برای هر سه فلز مورد مطالعه برازش یافتند. همان‌طور که در جدول ۲ نیز آورده شده است، هر دو مدل از ضریب همبستگی بسیار بالایی برخوردارند. اما از مقایسه بیشینه ظرفیت جذب تعادلی تجربی و بیشینه ظرفیت جذب تعادلی برآورد شده به وسیله مدل‌های ایزوترمی نتیجه می‌شود که برآوردهای حاصل از مدل لانگمیر به نتایج تجربی نزدیک‌تر است. بنابراین در این مطالعه مدل لانگمیر به عنوان مدل مناسب انتخاب گردید. بر اساس مدل لانگمیر بیشینه ظرفیت جذب تعادلی (q_m) برای سرب ۱۵/۹، برای مس ۱۳/۱ و برای کادمیم ۱۱/۲ میلی‌گرم فلز به ازای هر گرم $\text{NH}_2(8\text{mM})\text{-SBA-15}$ برآورد گردید (جدول ۲). حیدری و همکاران در سال ۱۳۸۹ در مطالعه مشابه نشان دادند که گروه‌های آمینی روی سطح مزوپور MCM-41 با ظرفیت جذبی ۵۷/۴ و ۱۸/۲ میلی‌گرم بر گرم به ترتیب برای سرب و کادمیم قادر به جذب این دو فلز شدند. بنابراین در مقایسه با مزوپور MCM-41 ظرفیت جذب SBA-15 برای جذب کادمیم و سرب کمتر بوده است [۱۷].

ظرفیت جذبی $\text{NH}_2(8\text{mM})\text{-SBA-15}$ برای فلز کادمیم بیشتر از برخی از جاذب‌های زیستی مانند ساکاروما ییسس سرویسیه^۴ بوده

هیدروژن (H^+) در رقابت با یون‌های فلزی برای اشغال سایت‌های جذبی قرار می‌گیرند و در نتیجه میزان جذب کاهش می‌یابد. همچنین در pH‌های اسیدی گروه‌های آمینی، پروتونه شده و برای جذب کاتیون‌های فلزی غیرفعال می‌شوند. در pH‌های بالاتر از ۴ و یا ۴/۵ نیز میزان جذب فلز به دلیل رسوب یون‌های فلزی و کاهش تعداد یون‌های محلول، کاهش می‌یابد. جیانگ و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۷ و مورسینو و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۷ نیز بهترین pH را برای جذب کاتیون‌های فلزی به وسیله SBA-15 اصلاح شده با گروه‌های آمینی به ترتیب ۴ و ۴/۸ گزارش نموده‌اند [۵ و ۱۶].



شکل ۷- اثر pH بر ظرفیت جذب تعادلی فلزات سرب، مس و کادمیم بر روی جاذب $\text{NH}_2(8\text{mM})\text{-SBA-15}$

۳-۲-۴- اثر زمان تماس

زمان تماس از دیگر پارامترهای مهم در مطالعات جذبی است که در این مطالعه نیز به آن پرداخته شد. نتایج اثر زمان تماس بر غلظت تعادلی یون‌های فلز در بیج مورد آزمایش در شکل ۸ نشان داده شده است. برای هر سه یون فلزی، با گذشت زمان از غلظت اولیه یون فلزی کاسته شد. از روی شیب منحنی به خوبی پیدا است که سرعت جذب در دقایق ابتدایی بسیار زیاد بوده و با گذشت زمان شیب منحنی و در نتیجه سرعت جذب کاهش می‌یابد زیرا با گذشت زمان سایت‌های فعال آزاد کمتری برای جذب باقی می‌ماند و همچنین از غلظت اولیه فلز نیز کاسته می‌شود لذا احتمال اشغال سایت‌های آزاد کاهش می‌یابد. فاز جامد و مایع پس از گذشت ۲ ساعت به تعادل رسیدند و از آن به بعد غلظت تعادلی فلز در بیج مورد آزمایش ثابت باقی ماند. بنابراین در مطالعه اثر غلظت اولیه فلزات سنگین بر میزان جذب، زمان فرایند جذب، ۲ ساعت در نظر گرفته شد. آگودو

¹ Jiang et al.

² Muresanu et al.

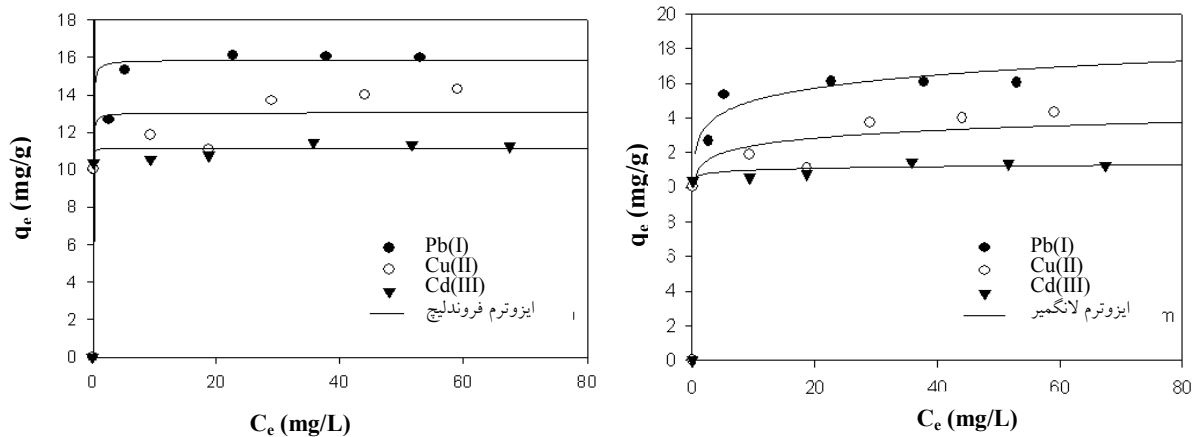
³ Aguado et al.

⁴ *Saccharomyces Cerevisiae*

جدول ۲- مدل‌سازی جذب فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم روی NH₂(8mM)-SBA-15 با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ و مقایسه بیشینه ظرفیت جذب تجربی و برآورد شده

| فلز | q _e (میلی‌گرم بر گرم) | پارامترهای مدل لانگمیر | | | پارامترهای مدل فروندلیچ | | |
|--------|--|------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|------|
| | | SE | R ² | b (میلی‌گرم در لیتر) | SE | R ² | n |
| سرب | ۱۶/۱ | ۰/۳۰ | ۰/۹۹۹ | ۲۸/۶ | ۰/۸۱ | ۰/۹۹۰ | ۱۴/۶ |
| مس | ۱۴/۳ | ۱/۳۹ | ۰/۹۵۶ | ۴۱/۵ | ۱/۱۵ | ۰/۹۷۰ | ۲۰/۱ |
| کادمیم | ۱۱/۵ | ۰/۲۹ | ۰/۹۹۷ | ۱۴۵/۱ | ۰/۲۴ | ۰/۹۹۸ | ۷۷/۰ |

* q_e بیشینه ظرفیت جذب تجربی (میلی‌گرم بر گرم)؛ q_m بیشینه ظرفیت جذب لانگمیر (میلی‌گرم بر گرم)؛ k_F بیشینه ظرفیت جذب فروندلیچ؛ b ثابت لانگمیر (انرژی جذب)؛ n ثابت فروندلیچ (شدت جذب)؛ R² ضریب همبستگی؛ SE خطای مدل.



شکل ۹- مدل‌سازی جذب تعادلی فلزات سرب، مس و کادمیم با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ

ویژه بالا (SBA-15) و همچنین اصلاح سطح آن با گروه‌های آمین، جاذب مناسبی برای حذف فلزات سنگین پیدا شود. نتایج نشان داد با افزایش دو برابری غلظت آمین واکنش دهنده با SBA-15 از ۴ به ۸ میلی‌مول به ازای هر گرم SBA-15 کارایی جذب فلزات بین ۱/۵ تا ۲/۵ برابر افزایش می‌یابد. همچنین در شرایط یکسان همواره میزان جذب فلزات به صورت سرب < مس < کادمیم بود که دلیل آن ویژگی فیزیکی-شیمیایی فلزات بود. نتایج حاصل از مدل ایزوترمی لانگمیر نیز نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب تعادلی q_m بر حسب میلی‌گرم فلز به ازای هر گرم جاذب به ترتیب برای سرب ۱۵/۹ < مس ۱۳/۱ < کادمیم ۱۱/۲ بود. از آنجایی که جاذب ساخته شده از دسته مواد سیلیسی زیست‌سازگار بوده و از کارایی جذبی مناسبی برخوردار است لذا به منظور مطالعات آتی در حذف فلزات سنگین توصیه می‌گردد.

است [۱۸]. ظرفیت جذب NH₂(8mM)-SBA-15 برای فلز سرب بیشتر از ظرفیت جذب برای مس و کادمیم است که دلیل آن بزرگی شعاع یونی و الکترون‌گاتیویته سرب است [۹]. نتایج مدل لانگمیر نشان می‌دهد که مقدار ثابت b برای فلزات مورد مطالعه به ترتیب سرب ۲۸/۶ > مس ۴۱/۵ > کادمیم ۱۴۵/۱ است (جدول ۲). همچنین طبق نتایج مدل فروندلیچ مقدار ثابت n که بیانگر شدت جذب است برای فلزات مورد مطالعه به ترتیب به صورت سرب ۱۴/۶ > مس ۲۰/۱ > کادمیم ۷۷/۰ است (جدول ۲). بنابراین فلز کادمیم با انرژی بیشتری با سایت‌های آمینی روی سطح NH₂(8mM)-SBA-15 پیوند می‌دهند که دلیل آن سختی بیشتر این فلز نسبت به مس و سرب است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه سعی گردید با سنتز جاذب متخلخل سیلیسی با سطح

۵- منابع

- 1- Aguado, J., Arsuaga, J.M., Arencibia, A., Lindo, M., and Gascón, V. (2009). "Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica." *J. of Hazardous Materials*, 163(1), 213-221.
- 2- Farazmand, A., Orumieh, H.R., and Tashayouie, H.R. (2005) "Determination of heavy metals in the effluent

- planting units of Isfahan province." *J. of Water and Wastewater*, 55, 69-76. (In Persian)
- 3- Gupta, V.K. (1998). "Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent." *J. of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 192-202.
 - 4- Xue, X., and Li, F. (2008). "Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto functionalized SBA-16 mesoporous silica." *J. of Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1-3), 116-122.
 - 5- Muresanu, M., Reiss, A., Stefanescu, I., David, E., Parvulescu, V., Renard, G., and Hulea, V. (2008). "Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation." *J. of Chemosphere*, 73(9), 1499-1504.
 - 6- Vasiliev, A.N., Golovko, L.V., Trachevsky, V.V., Hall, G.S., and Khinast, J.G. (2009). "Adsorption of heavy metal cations by organic ligands grafted on porous materials." *J. of Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1-3), 251-257.
 - 7- Rao, G.P., Lu, C., and Su, F. (2007). "Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review." *J. of Separation and Purification Technology*, 58(1), 224-231.
 - 8- Bruzzoniti, M.C., Prella, A., Sarzanini, C., Onida, B., Fiorilli, S., and Garrone, E. (2007). "Retention of heavy metal ions on SBA-15 mesoporous silica functionalised with carboxylic groups." *J. of Sep. Sci.*, 30(15), 2414-2420.
 - 9- Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nanomesoporous silica." *J. of Chemical Engineering*, 153(1-3), 70-79. (In Persian)
 - 10- Shahbazi, A., Younesi, H., and Badiei, A. (2011). "Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column." *J. of Chemical Engineering*, 168(2), 505-518. (In Persian)
 - 11- Hamid, S., Syed, W.H., and Mohammad, G.M. (2009). "Synthesis and characterization of amino functionalized meso porous Silicate MCM 41 for removal of toxic metal ions. Chin. " *J. of Chem.*, 27, 915-919.
 - 12- Benhamou, A., Baudu, M., Derriche, Z., and Basly, J.P. (2009). "Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48." *J. of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1001-1008.
 - 13- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., and Stucky, G.D. (1998). "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores." *J. of Science*, 279, 548-552.
 - 14- Chong, M.A.S., and Zhao, X.S. (2003). "Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials." *J. of Physical Chemistry*, 107(46), 12650-12657.
 - 15- Nieboer, E., and Richardson, D.H.S. (1980b). "The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions." *J. of Environmental Pollution*, 1(1), 3-26.
 - 16- Jiang, Y., Gao, Q., Yu, H., Chen, Y., and Deng, F. (2007). "Intensively competitive adsorption for heavy metal ions by PAMAM-SBA-15 and EDTA-PAMAM-SBA-15 inorganic-organic hybrid materials." *J. of Microporous and Mesoporous Materials*, 103(1-3), 316-324.
 - 17- Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb(II) ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41." *J. of Water and Wastewater*, 73(1), 25-33. (In Persian)
 - 18- Ghorbani, F., and Younesi, H. (2008). "Biosorption of cadmium(II) ion by *Saccharomyces Cerevisiae* biomass from aqueous solutions." *J. of Water and Wastewater*, 68(4), 33-39. (In Persian)