

سنتر و اصلاح سطح سیلیس نانو حفره با گروه‌های مونو و دندریمر آمین به منظور حذف رنگ متیلن بلو از پساب

زینب سلحشور^۱، افسانه شهبازی^۲، علیرضا بدیعی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران
۲- استادیار، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران
(نویسنده مسئول) ۱۱۴-۲۲۴۳۱۹۷۱-۰۲۱ a_shahbazi@sbu.ac.ir
۳- دانشیار، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

(دریافت ۹۳/۶/۱ پذیرش ۹۳/۱۱/۱۳)

چکیده

بسیاری از رنگ‌های آلی مانند رنگ کاتیونی متیلن بلو به دلیل ساختار پیچیده آروماتیک و حلالیت بالا در آب، سمی، سرطازنا و غیر قابل تجزیه زیستی می‌باشند، لذا حذف آنها از پساب ضروری است. در این تحقیق، سیلیس نانوحفره SBA-15 به روش هیدروترمال سنتز و سپس به روش پسااستتزی با گروه تک شاخه آمینی (NH₂-SBA-15) و دندریمر آمینی (MDA-SBA-15) عامل دار شد. اثر اصلاح سطح بر روی کارایی جذب رنگ متیلن بلو در سیستم ناپیوسته بررسی شد. ویژگی نانو جاذب‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FT-IR، XRD، SEM و BET انجام شد. نتایج نشان داد که در شرایط یکسان، کارایی حذف متیلن بلو با استفاده از نانو جاذب MDA-SBA-15، ۳۷ میلی گرم بر گرم است که به ترتیب ۲/۶ و ۳/۳ برابر بیشتر از این کارایی برای جاذب‌های NH₂-SBA-15 و SBA-15 است. فرایند جذب با استفاده از چهار مدل ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادکوویچ مدل سازی شد. همبستگی زیاد داده‌ها با مدل جذب لانگمیر بیانگر جذب تک لایه‌ای متیلن بلو بر روی MDA-SBA-15 است. پارامترهای حاصل از ایزوترم تمکین نشان داد که روند جذب با MDA-SBA-15 گرمازا است. کارایی بیش از ۹۰ درصدی MDA-SBA-15 نسبت به دو نانو جاذب دیگر در حذف رنگ متیلن بلو از محیط آبی نشان داد که می‌توان از آن به عنوان یک جاذب موثر در فرایند تصفیه استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: جذب، سیلیس نانو حفره، SBA-15، NH₂-SBA-15، MDA-SBA-15، متیلن بلو

۱- مقدمه

گروه‌های Si-OH، دارای سطح با بار منفی هستند، که مانع از جذب یون‌ها با بار منفی شده و برای جذب یون‌های کاتیونی کاربردی‌تر می‌باشند. بنابراین، کارایی سیلیس نانو حفره در فرایندهای جذب به شدت وابسته به گروه‌های عاملی موجود روی سطح شبکه سیلیکا برای جذب انتخابی یک نوع آلاینده خاص، است. انواع سیلیس نانو حفره عاملدار با گروه‌های مختلف عاملی برای جذب یون‌های فلزات سنگین، یون‌های کاتیونی و آنیونی از جمله آلاینده‌های آلی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲].

در میان آلاینده‌های آلی، آلاینده‌های رنگی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند زیرا بسیاری از رنگ‌های تجاری به دلیل ساختار پیچیده آروماتیک و پلی‌متریک و حلالیت بالا در آب، اغلب سمی و غیر قابل تجزیه زیستی می‌باشند [۳]. این آلاینده‌ها پس از ورود ترکیبات آلی به آب، با ثبات تر شده و تجزیه زیستی آنها به دلیل ساختار شیمیایی شان سخت تر می‌شود [۱]. همچنین امکان تشکیل

سیلیس نانو حفره در بسیاری از زمینه‌ها از جمله تجزیه، انتقال دارو، جذب و جداسازی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. به طور معمول این مواد با حفرات منظم هندسی در حضور سورفکتانت‌های مختلف کاتیونی/آنیونی، که به عنوان قالب عمل می‌نمایند، سنتز می‌شوند. شکل‌های مختلف نانو حفره سیلیسی از جمله شش ضلعی (MCM-41، SBA-15)، مکعب (MCM-48)، لایه‌ای (MCM-50) و یا دیگر ساختارهای حفره‌ای برای کاربردهای مختلف بررسی شده‌اند. نانو حفره سیلیس شش ضلعی SBA-15، با استفاده از سورفکتانت‌های P123، B50-1500 (B010 EO16)، P85، P65، Brij97(C18 H35 EO10) قابل سنتز است [۱]. سیلیس نانو حفره به دلیل دارا بودن مساحت سطح بالا، سطح واکنش پذیر، ثبات ساختاری، اصلاح پذیری سطح و ساختار کانال شکل منظم به عنوان یک جاذب کارآمد، به منظور بازیابی آب مورد توجه قرار گرفته است. این گروه از نانو جاذب‌ها به دلیل حضور

آمین‌های آروماتیکی که به شدت سرطازا می‌باشند، نیز وجود دارد [۴].

رنگ‌های کاتیونی نسبت به رنگ‌های آنیونی سمی‌تراند [۵]. قرارگیری در معرض متیلن‌بلو که از رنگ‌های کاتیونی است، موجب افزایش ضربان قلب، حالت تهوع، شوک، زردی و نکروز می‌شود. همچنین سوختگی چشم در نتیجه آسیب دائمی به چشم انسان و حیوانات را در پی دارد [۳ و ۶]. اگر چه روش‌های مختلف مانند روش میکروارگانسیم، روش جذب، روش تبادل یونی برای تصفیه به‌کار گرفته می‌شود، اما استفاده از این روش‌ها به دلیل هزینه بالا، کارایی ضعیف تجزیه، تولید آلودگی ثانویه و فناوری پیچیده، محدودیت‌هایی را ایجاد می‌کند. در میان این روش‌ها، فناوری جذب به دلیل کارایی بالا، هزینه‌های پایین و سهولت بهره‌برداری بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۳].

سیلیس نانو حفره عاملدار با گروه‌های آمینی از جمله جاذب‌های کارآمد به خصوص به منظور بازیابی آب‌های آلوده مطرح است. رویکرد مختلف فیزیکی و کولوآنسی برای رسیدن به سیلیس نانو حفره عاملدار آمینی توسعه یافته‌اند. اخیراً رویکرد پساسنتزی بر اساس سطح آغاز حلقه باز پلیمریزاسیون به عنوان یک روش جایگزین برای اصلاح سطح (عاملدار نمودن) سیلیس نانو حفره در نظر گرفته می‌شود [۴]. در مطالعه انجام شده توسط چن و همکاران در سال ۲۰۱۲ بر روی جذب رنگ‌های کاتیونی و فلزات سنگین با استفاده از SBA-15 عاملدار با گروه کربوکسیلی در محیط‌های آبی، نشان داده شد که این ماده جاذب کارایی برای جذب این مواد دارد [۵]. در مطالعه انجام شده در سال ۲۰۱۱ توسط هوآنگ و همکاران ماده نانو حفره SBA-15 با استفاده از سورفکتانت غیر یونی تحت شرایط اسیدی قوی به منظور بررسی عملکرد آن در جذب گروهی از رنگ‌های کاتیونی، سنتز شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که SBA-15 قابلیت جذب بالایی برای رنگ‌های کاتیونی دارد و عملکرد جذب آن بر روی رنگ‌های آنیونی و خنثی ناچیز است [۶]. شهبازی و همکاران در سال ۲۰۱۱ از MDA-SBA-15 برای حذف سرب، مس و کادمیم استفاده نمودند که راندمان حذف به ترتیب ۹۳ درصد، ۹۵ درصد و ۹۴ درصد به دست آمد. نتایج نشان داد که استفاده از گروه‌های آمینی بر روی سطح موجب کارایی جذب می‌شود [۷]. از آنجا که از سیلیس نانو حفره با گروه عاملی MDA برای حذف رنگ بسیار اندک استفاده شده است، لذا در این تحقیق به منظور به حداکثر رساندن توانایی جذب آلاینده‌های آلی، SBA-15 (اندازه حفرات: ۵ تا ۳۰ نانومتر، ساختار شش ضلعی منظم) سنتز شد و با گروه‌های مونو و دندریمر آمین به روش پساسنتزی عاملدار شد. کارایی عملکرد جاذب‌ها در حذف رنگ در

سیستم ناپیوسته مورد آزمایش قرار گرفت. در نهایت مدل‌های ایزوترمی برای بررسی ثابت تعادل واکنش مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- سنتز نانو جاذب‌های SBA-15، NH2-SBA-15، MDA-SBA-15

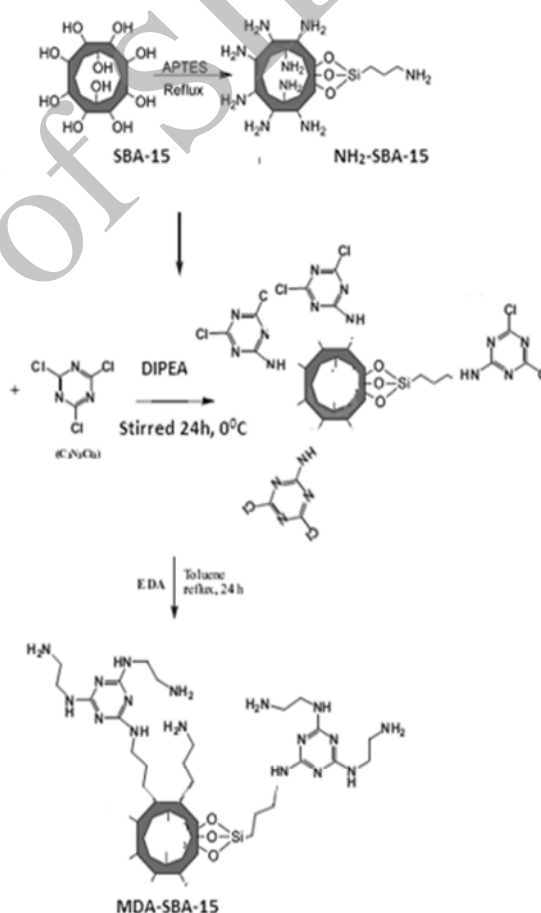
برای سنتز SBA-15 از روش هیدروترمال استفاده شد [۷ و ۸]. به این منظور ابتدا ۱۲/۸۵ گرم سورفکتانت P123 در ۳۸۵/۷۱ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ۲ نرمال روی همزن با دور بسیار آرام حل شد. سپس ۹۶/۴۲ میلی‌لیتر آب به تدریج به محلول اضافه شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون قرار داده شد. بعد از ۲۴ ساعت دمای محلول به ۴۰ درجه سلسیوس رسانده شد. سپس ۲۷/۳۹ گرم از منبع سیلیسی (تترا اتیل ارتو سیلیکات) قطره قطره به محلول اضافه شد. محلول آماده شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه با دور همزن ۲۵۰ در حالت رفلاکس قرار داده شد. پس از صاف کردن، رسوب سفید رنگ در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در نهایت پس از صاف کردن، به مدت ۶ ساعت در کوره در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس تکلیس شد.

به منظور اصلاح سطح SBA-15 با گروه تک شاخه آمین (NH2-SBA-15)، ابتدا SBA-15 کلکسینه شده در تولوئن خشک در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت در حالت رفلاکس، تعلیق شد (به ازای هر گرم جاذب ۱۰ تا ۱۵ میلی‌لیتر تولوئن خشک). سپس میزان بهینه تری آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان به ازای هر گرم سیلیس نانو حفره ۶ تا ۷ میلی‌مول گروه آمین به آرامی اضافه و به مدت ۲۴ ساعت در حالت رفلاکس قرار داده شد [۷]. NH2-SBA-15 با استفاده از صافی جمع‌آوری و با تولوئن خشک، شسته و خشک شد [۹ و ۱۰].

برای اصلاح سطح SBA-15 با گروه دندریمر آمینی (MDA-SBA-15) ۳۰ میلی‌مول تریازین در ۵۰ میلی‌مول تتراهیدرو فوران حل و ۳ میلی‌لیتر دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین به محلول در دمای صفر درجه سلسیوس اضافه شد. پس از ۱ ساعت NH2-SBA-15 به مخلوط اضافه و در دمای صفر درجه به مدت ۲۰ ساعت بر روی همزن قرار گرفت. به ماده جامد حجم مشخصی از تولوئن خشک و اتیلن دی آمین اضافه شده و ۲۴ ساعت به حالت رفلاکس قرار داده شد. محصول نهایی پس از فیلتر کردن با اتانول شسته و جمع‌آوری شد. شکل ۱ مراحل اصلاح سطح SBA-15 با دو گروه آمینی را نشان می‌دهد.

۲-۲- شناسایی ویژگی‌های نانو جاذب‌های سنتز شده

به منظور مشخص نمودن ساختار کریستالی سیلیس نانو حفره SBA-15 آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) به وسیله دستگاه مدل فیلیپس^۱ مجهز به آند مس ثبت شد. شکل ظاهری و مورفولوژی سیلیس نانو حفره با استفاده از تصویر SEM که به وسیله میکروسکوپ مدل LEO محصول کشور انگلستان^۲ تهیه شد، 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 سیلیس نانو حفره با دستگاه آنالیز جذب ولتامتیک محصول ژاپن^۳ مشخص شد. همچنین آنالیز FT-IR به منظور شناسایی گروه‌های آلی قرار گرفته روی سطح سیلیس نانو حفره با دستگاه اسپکتروفتومتر بروکر وکتور^۴ انجام شد.



شکل ۱- مراحل اصلاح سطح SBA-15 به روش پساسنتزی

۳-۲- مطالعه فرایند جذب و مدل‌سازی راندمان جذب در

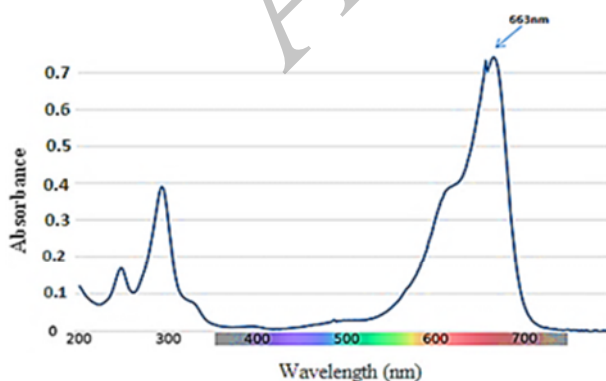
سیستم ناپیوسته

مقایسه کارایی جذب هر یک از جاذب‌ها NH₂-SBA-15، SBA-15، MDA-SBA-15 با اندازه‌گیری ظرفیت جذبشان برای حذف رنگ آلی متیلن بلو از محلول آبی در زمان تعادل ارزیابی شد. رنگ متیلن بلو شاخص رنگ‌های آلی است. در صورت حذف شدن این رنگ توسط جاذب مورد مطالعه، سایر رنگ‌های آلی نیز به خوبی حذف خواهند شد [۱۱]. ساختار مولکولی و برخی از ویژگی‌های رنگ منتخب در جدول ۱ آورده شده است. اسپکتروم جذبی رسم شده برای متیلن بلو نشان می‌دهد که بیشترین پیک (λ_{max}) مربوط به ۶۶۳ نانومتر است (شکل ۲).

برای تعیین ظرفیت جذب هر یک از جاذب‌ها، ۰/۵ گرم در لیتر جاذب در دمای اتاق به ۲۰ میلی لیتر محلول رنگی با غلظت اولیه مشخص ۲۰ میلی گرم در لیتر، در pH برابر ۶/۵ با دور همزن ۲۵۰ دور در دقیقه، اضافه شد و پس از زمان تماس بهینه، مخلوط فیلتر شده و غلظت رنگ موجود قبل و بعد از جذب با استفاده از اسپکتروفتومتر در λ_{max} برابر ۶۶۳ نانومتر تعیین شد. ظرفیت جذبی جاذب (qe) و درصد حذف رنگ در زمان تعادل به ترتیب از روابط ۱ و ۲ محاسبه شد.

جدول ۱- ساختار و ویژگی‌های رنگ کاتیونی متیلن بلو

نام لاتین	Methylene Blue
ساختار رنگ	
جرم مولکولی (گرم بر مول)	۳۱۹/۸۵
اندازه مولکول (Å)	۱۵
ویژگی‌های طول موج λ (نانومتر)	۶۶۵-۶۵۸



شکل ۲- اسپکتروم جذبی متیلن بلو

^۱ Philips X'pert MPD Diffractometer, Holland

^۲ SEM, LEO 1455VP, Cambridge, U.K

^۳ BELsorp-mini II Volumetric Adsorption Analyzer, Japan

^۴ Bruker Vector 22 Infrared Spectrophotometer

که در آن

K_F ، $1/nF$ و nF ثابت‌های فروندلیچ بوده و به ترتیب بیانگر بیشینه ظرفیت جذب (ضریب توزیع و یا ضریب جذب)، فاکتور ناهمگنی و شدت جذب هستند.

مدل ایزوترمی تمکین

$$q_e = \frac{RT}{bT} \ln A_T + \frac{RT}{bT} \ln C_e \quad (6)$$

در مدل ایزوترمی تمکین AT و $BT(RT/bT)$ ثابت‌های تمکین و بیانگر گرمای جذب می‌باشند [۲].

مدل ایزوترمی D-R:

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (7)$$

که در آن

k یک ثابت در رابطه با انرژی جذب، q_m ظرفیت جذب اشباع تئوری و ε پتانسیل پولانی است که از رابطه زیر قابل محاسبه است

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

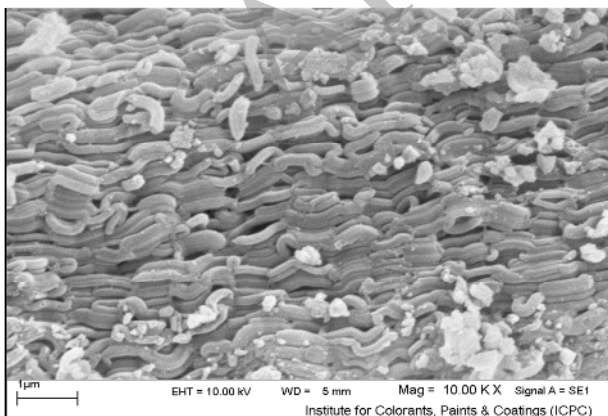
که در آن

T دما بر حسب درجه کلوین و R ثابت جهانی گاز دما بر حسب درجه کلوین است. (8.314 J/mol K)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های نانو جاذب‌های سنتز شده

۳-۱-۱- بررسی ریخت‌شناسی و مورفولوژی نانو حفره سیلیسی SBA-15
تصویر SEM به دست آمده از سیلیکای نانو حفره SBA-15 در بزرگنمایی ۱ میکرومتر در شکل ۳ ارائه شده است. از نظر ریخت‌شناسی و مورفولوژی، نمونه SBA-15 از تعداد زیادی



شکل ۳- تصویر SEM به دست آمده از سیلیکای نانو متخلخل SBA-15 در بزرگنمایی‌های ۱ میکرومتر

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

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

که در آن

q_e ظرفیت جذبی جاذب بر حسب میلی‌گرم در گرم و R درصد حذف در زمان تعادل، C_e غلظت رنگ به دست آمده پس از انجام آزمایش‌های جذبی، C_0 غلظت اولیه رنگ محلول در غیاب جاذب‌ها بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول به لیتر و W جرم جاذب استفاده شده به گرم است.

از میان سه نانو جاذب سنتز شده، جاذبی که بیشترین ظرفیت جذبی را داشته انتخاب و ایزوترم جذبی آن مورد مطالعه قرار گرفت. مدل‌های ایزوترم جذبی یکی از موارد اساسی مورد نیاز برای طراحی سیستم جذبی و مطالعه فرایند جذبی است. در این مطالعه مدل‌های ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادکوویچ برای توصیف ایزوترم جذبی تعادلی استفاده شد. مدل‌سازی ایزوترمی رنگ متیلن‌بلو با استفاده از MDA-SBA-15 بررسی شد.

مدل ایزوترمی لانگمیر

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

که در آن

q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بیشینه ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت رنگ در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر و K_L ثابت لانگمیر که بیانگر تمایل سایت‌های جذبی و انرژی جذب بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است.

ویژگی‌های اساسی ایزوترم لانگمیر بر اساس پارامتر تعادلی R_L بیان می‌شود، که ثابت بدون بعد بوده و به عنوان فاکتور جدا کننده یا پارامتر تعادلی اشاره می‌شود

$$R_L = \frac{1}{1 + BC_0} \quad (4)$$

مقدار R_L نشان می‌دهد که ایزوترم نامطلوب ($R_L > 1$)، خطی ($R_L = 1$)، مطلوب ($0 < R_L < 1$) و یا غیر قابل برگشت ($R_L = 0$) است.

مدل ایزوترمی فروندلیچ

$$q_e = K_F C_e^{1/nF} \quad (5)$$

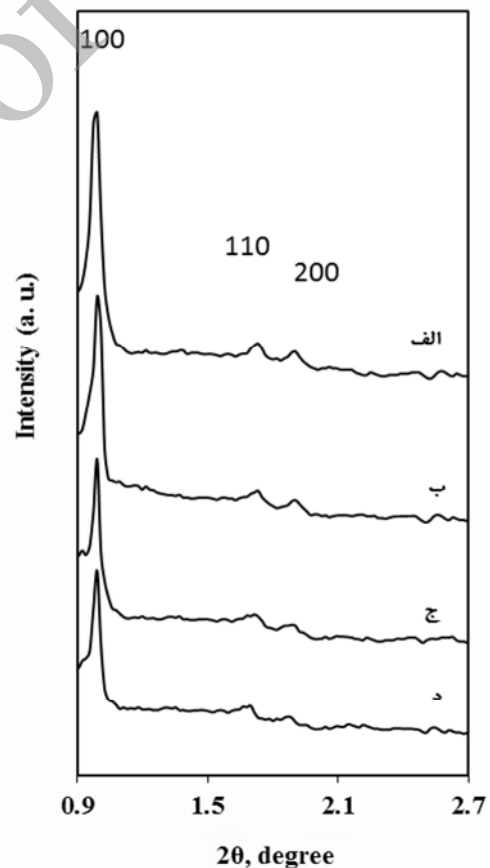
کاهش شدت پراش اشعه ایکس نمونه‌های عامل‌دار شده (شکل ۴ ب تا د) در مقایسه با نانوحفره عامل‌دار نشده (شکل ۴-الف) و همچنین افزایش کاسته شدن شدت پراش اشعه ایکس با افزایش مراحل عامل‌دار شدن، بیانگر قرار گرفتن گروه‌های عاملی درون نانوحفره‌ها و افزایش ضخامت دیواره حفره‌ها است. حفظ الگوی پراش نشان‌دهنده پایداری ساختار هگزاگونالی نانوحفره طی فرایند سنتز جاذب است. با افزایش مراحل عامل‌دار کردن SBA-15 با گروه آلی MDA از شدت پراش اشعه ایکس به شدت کاسته می‌شود. نتایج آنالیز XRD جاذب MDA-SBA-15 با نتایج به دست آمده با لیانگ و همکاران در سال ۲۰۰۸ که گروه MDA را روی سطح SBA-15 قرار دادند، نیز مطابقت دارد [۱۲].

۳-۱-۳- بررسی تخلخل و مساحت سطح جاذب‌های سنتز شده
نتایج ایزوترم جذب-واحد نیتروژن سیلیکای نانو متخلخل SBA-15 سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است. طبق طبقه‌بندی آیوپاک شکل این ایزوترم از نوع IV و مربوط به ساختارهای متخلخل با اندازه حفرات مزوپوری است [۷]. در ابتدایی‌ترین بخش منحنی ایزوترم جذب نیتروژن SBA-15 که مربوط به فشار نسبی اندک ($P/P_0 = 0.05$) است، میکروپورها (اندازه حفره‌ها کوچک‌تر از ۲ نانومتر) از گاز نیتروژن اشباع می‌شود (شکل ۵-الف). بنابراین کوچک بودن این بخش در نمونه سنتز شده بیانگر کم بودن تعداد میکروپورها در ماده سنتز شده است. طبق نتایج آنالیز BET مساحت سطح SBA-15 معادل ۷۸۱ مترمربع برگرم به دست آمد. زمانی که فشار نسبی گاز $P/P_0 = 0.2-0.6$ است سطح حفره‌ها به صورت چند لایه‌ای از مولکول‌های گاز نیتروژن پوشیده می‌شوند. با افزایش بیشتر فشار نسبی گاز از $P/P_0 > 0.6$ ، اشباع شدن حفره‌های SBA-15 از گاز نیتروژن آغاز می‌شود که به آن اصطلاحاً متراکم شدن موئینگی گویند. طبق شکل ۵، اشباع شدن حفره‌های SBA-15 تا $P/P_0 = 0.9$ ادامه پیدا کرده است. با مقایسه نمونه سنتز شده در این تحقیق و نمونه مشابه سنتز شده به خوبی مشخص است که نتایج آنالیز BET با نتایج مطالعات صورت گرفته در این زمینه مطابقت داشته و تأیید کننده ساختار حفره‌ای در SBA-15 سنتز شده می‌باشد [۱۳ و ۱۴]. با استفاده از معادله BJH، میانگین قطر حفره‌ها ۰/۷ نانومتر به دست آمد. با استفاده از اندازه پارامتر واحد سلولی که از نتایج XRD محاسبه شد، ضخامت دیواره بین حفره‌ها معادل ۳/۵ نانومتر محاسبه شد. ضخامت نسبتاً زیاد دیواره حفره‌ها از عمده‌ترین دلایل برتری SBA-15 نسبت به سایر نانو حفره‌ها است که سبب پایداری حرارتی و مکانیکی (هیدروترمال) و

واحدهای طنابی - شکل که دارای اندازه‌های نسبتاً یکسان و در حدود یک میکرومتر هستند، تشکیل شده است. لازم به ذکر است که مورفولوژی SBA-15 قبل و بعد از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و همچنین پس از عامل‌دار شدن یکسان بوده است که بیانگر مقاومت گرمایی زیاد این نانو حفره است. نتایج نشان داد که SBA-15 سنتز شده از نظر مورفولوژی، با SBA-15 سنتز شده در منابع علمی معتبر مطابقت دارد [۷].

۳-۱-۲- شناسایی ساختاری نانو حفره سیلیسی حاصل از آنالیز XRD

سنتز جاذب MDA-SBA-15 که دارای گروه‌های دندریمر-آمین است طی سه مرحله انجام شد که به ترتیب عبارت است از: (۱) آمین‌دار کردن سطح نانوحفره با گروه APTES، (۲) واکنش گروه‌های آمینی با تریازین (سیانوریک کلراید CC) که محصول نهایی این مرحله CC-SBA-15 است و (۳) آمیداسیون گروه‌های تریازین. نتایج آنالیز XRD زاویه کم هر سه مرحله سنتز این جاذب به همراه SBA-15 عامل‌دار نشده در شکل ۴ آورده شده است.



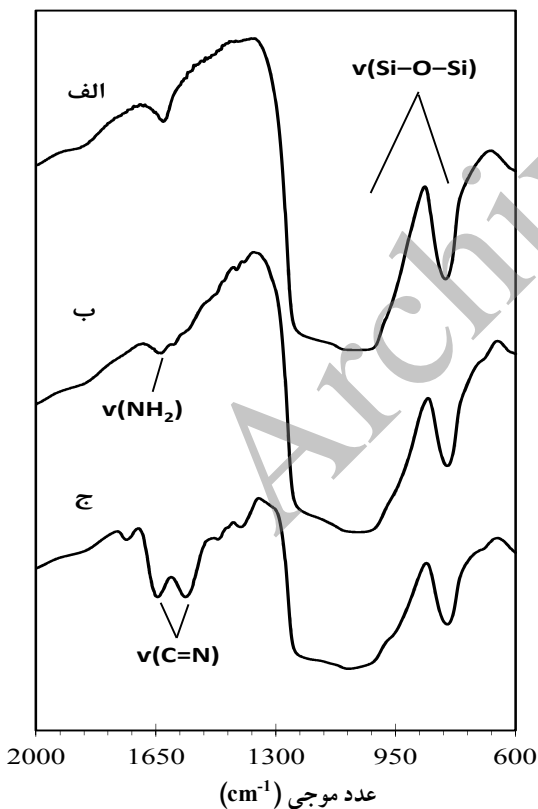
شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس -زاویه کم: (الف) SBA-15 عامل‌دار نشده، (ب) SBA-15-NH₂، (ج) CC-SBA-15 و (د) MDA-SBA-15

درون حفره‌ها با گروه‌های MDA است. دونا و همکاران نیز با عامل دار نمودن SBA-15 طی چندین مرحله مشاهده نمودند که مساحت سطح، قطر و حجم حفره‌ها به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است که آن را دلیلی بر قرار گرفتن گروه‌های آلی درون حفره‌ها دانستند [۱۶].

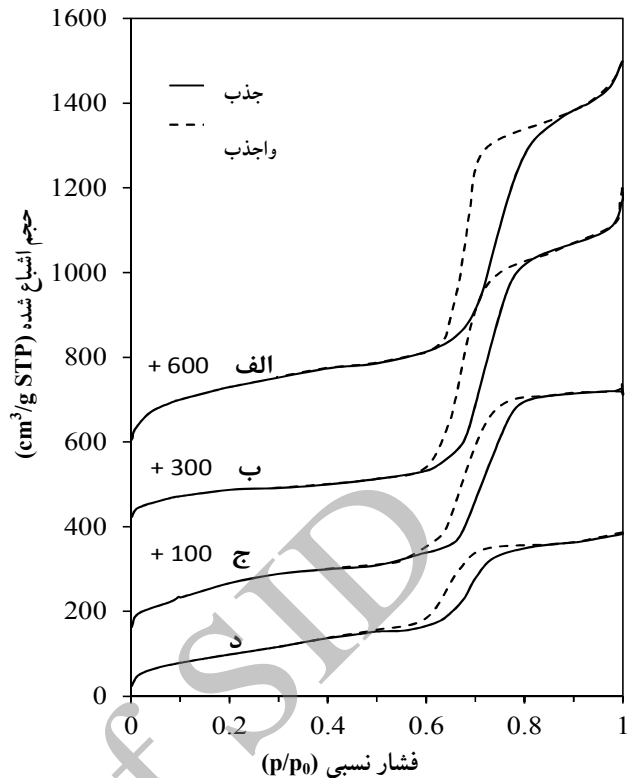
۳-۱-۴- شناسایی گروه‌های موجود سطح با استفاده از آنالیز FTIR نتایج طیف FTIR سیلیکای نانو حفره SBA-15 عامل دار شده با گروه‌های دندریمری آمین-بر پایه ملامین به همراه SBA-15 عامل دار نشده در شکل ۶ نشان داده شده است.

جدول ۲- مساحت سطح، حجم و قطر حفره‌ها در SBA-15 و تغییر آن طی سنتز جاذب MDA-SBA-15

نانو حفره سیلیسی	مساحت سطح (m ² /g)	قطر حفره (nm)	حجم حفره (cm ³ /g)
SBA-15	۶۰۴	۷/۱	۱/۷
NH ₂ -SBA-15	۵۸۳	۶/۶	۱/۳
CC-SBA-15	۴۸۶	۵/۴	۱/۰
MDA-SBA-15	۳۰۹	۴/۷	۰/۹۶



شکل ۶- طیف FTIR: (الف) SBA-15 عامل دار نشده، (ب) NH₂-SBA-15 و (ج) MDA-SBA-15



شکل ۵- ایزوترم جذب-وا جذب نیتروژن: (الف) SBA-15 عامل دار نشده، (ب) NH₂-SBA-15، (ج) CC-SBA-15 و (د) MDA-SBA-15

عدم هیدرولیز و تخریب دیواره حفره‌ها در واکنش‌های شیمیایی می‌شود [۷].

نتایج ایزوترم جذب-وا جذب نیتروژن آنالیز BET مربوط به سنتز جاذب MDA-SBA-15 نشان‌دهنده آن است که تمام نمونه‌ها از ایزوترم نوع IV پیروی می‌کنند و حلقه پسماند در آن‌ها از نوع H1 است. در نتیجه ساختار نانو حفره SBA-15 با حفره‌های سیلندری شکل طی فرایند سنتز جاذب محفوظ باقی مانده است [۱۵]. همان‌طور که از شکل مشخص است، شیب منحنی کاسته شده است که بیانگر کوچک‌تر شدن نانو حفره‌های SBA-15 طی فرایند عامل‌دار نمودن است. لیانگ و همکاران در سال ۲۰۰۸ نیز با عامل‌دار نمودن SBA-15 با لیگاند تریازین به نتایج مشابهی دست یافتند [۱۲]. کاهش عرض حلقه پسماند نیز نشانه کوچک‌تر شدن حفره‌ها و کاهش حجم حفره‌ها پس از عامل‌دار کردن است.

ویژگی‌های فیزیکی بافت SBA-15 و تغییر آن طی فرایند سنتز جاذب MDA-SBA-15 در جدول ۲ خلاصه شده است. همان‌طور که از جدول مشخص است، مساحت سطح، قطر و حجم حفره‌ها در MDA-SBA-15 نسبت به SBA-15، به ترتیب ۴۸، ۳۳ و ۴۳ درصد کاهش یافته‌اند که نشان‌دهنده اشغال بخشی از سطح و فضای

ویژگی جذب بالا مربوط به MDA-SBA-15 را می‌توان به دلیل گروه‌های آمین بیشتر در روی سطح جاذب نسبت داد. بر اساس نتایج q_e و R می‌توان بیان نمود که توانایی جذب بالا و قوی MDA-SBA-15 احتمالاً مشتق شده از تعامل قوی بین گروه‌های منفی روی سطح جاذب و گروه‌های عاملی مثبت رنگ کاتیونی است.

۳-۳- مدل سازی ایزوترم جذب

فرایند جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادکوویچ مدل‌سازی شد. ثابت‌های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادکوویچ و ضریب همبستگی مدل‌ها در جدول ۳ آورده شده است. نتایج نشان داد که مدل‌های برازش داده شده از ضریب تعیین بالایی برخوردار بوده ($R^2 > 0.9$) و به خوبی با داده‌های جذب تعادلی متیلن بلو برازش یافته‌اند (جدول ۳ و شکل ۸ الف-ج). البته مدل لانگمیر به عنوان مدل مناسب انتخاب شد. پیروی داده‌ها از مدل لانگمیر نشان می‌دهد که جذب بر روی سطح MDA-SBA-15 به صورت همگن، تک لایه و بدون هیچ رابطه‌ای بین یون‌های جذب شده، رخ می‌دهد. همچنین تمامی سایت‌های واکنشی روی سطح MDA-SBA-15 دارای انرژی جذبی یکسان هستند.

بر اساس مقدار RL محاسبه شده مدل لانگمیر، که بین ۰-۱ است، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو با استفاده از MDA-SBA-15 مطلوب است. از طرفی دیگر بر اساس n_f ثابت فروندلیچ، که بیشتر از یک است، جذب رنگ با

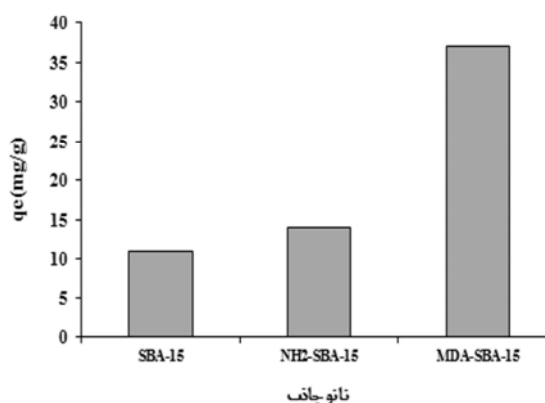
جدول ۳- پارامترهای به دست آمده از مدل‌های ایزوترمی

مدل ایزوترمی	پارامتر	مقادیر پارامترها
لانگمیر	K_L (l/mg)	۰/۲۹
	R_L	۰/۱۰
	R^2	۰/۹۹۹
فروندلیچ	K_F ((mg/g)(l/mg))	۱۵/۲۳
	n_F	۱/۷۲
	R^2	۰/۹۹۳
دوبینین-رادکوویچ	q_m (mg/g)	۳۸
	β	۰/۰۰۰۰۰۱
	E	۲۲۴۰
	R^2	۰/۹۲۲
تمکین	A_T (l/mg)	۲۰/۸۲
	b_T	۱۳/۶۸
	R^2	۰/۹۷۹

قابل ذکر است که دو پیک اصلی شاخص در سیلیکای نانو حفره SBA-15 که شامل ۸۰۶ و ۱۱۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه سیلوکسان ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) در شبکه متراکم سیلیکاتی به وضوح در تمام نمونه‌ها مشاهده شده است. در نمونه آمین‌دار، باندها جذب شده در ناحیه ۱۵۷۶ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات خمشی N-H در گروه NH_2 قرار گرفته روی سطح نانو حفره است (شکل ۶-ب). در نمونه MDA-SBA-15 شاخص‌ترین پیک که معرف ارتعاشات کششی پیوند $\text{C}=\text{N}$ در حلقه تریازین است، در ناحیه ۱۵۴۸ بر سانتی‌متر مشاهده شده است (شکل ۶-ج). نتایج به دست آمده از FTIR مؤید قرارگیری گروه تریازین روی نانو حفره است و با نتایج مطالعات مشابه مطابقت داشته است [۷ و ۱۲].

۳-۲- مقایسه کارایی جذبی نانو جاذب‌های سنتز شده

نتایج جذب متیلن بلو با استفاده از سه نانو جاذب سیلیسی SBA-15، NH₂-SBA-15 و MDA-SBA-15 در شرایط جذبی یکسان در شکل ۷ مقایسه شده است. کمترین میزان ظرفیت جذب مربوط به نانو حفره سیلیسی اصلاح نشده (SBA-15) و معادل ۱۱/۴ بود. جاذب SBA-15 به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح تمایل به جذب یون‌های کاتیونی را دارد اما می‌توان ظرفیت جذب آن را از طریق اصلاح شیمیایی سطح افزایش داد. نتایج نشان داد که اصلاح سطح SBA-15 با گروه تک شاخه آمینی منجر به افزایش ظرفیت جذبی برای حذف متیلن بلو از پساب در شرایط یکسان از ۱۱/۴ به ۱۴ شد. همچنین نتایج نشان داد که اصلاح سطح SBA-15 با گروه دندیر آمین منجر به بیش از ۳ برابر افزایش در ظرفیت جذبی برای حذف متیلن بلو می‌شود و درصد حذف رنگ نیز به بیش از ۹۰ درصد افزایش داشت.



شکل ۷- مقایسه ظرفیت جذبی نانو جاذب‌های سنتز شده در شرایط یکسان (pH ۶/۴، غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، دز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر)

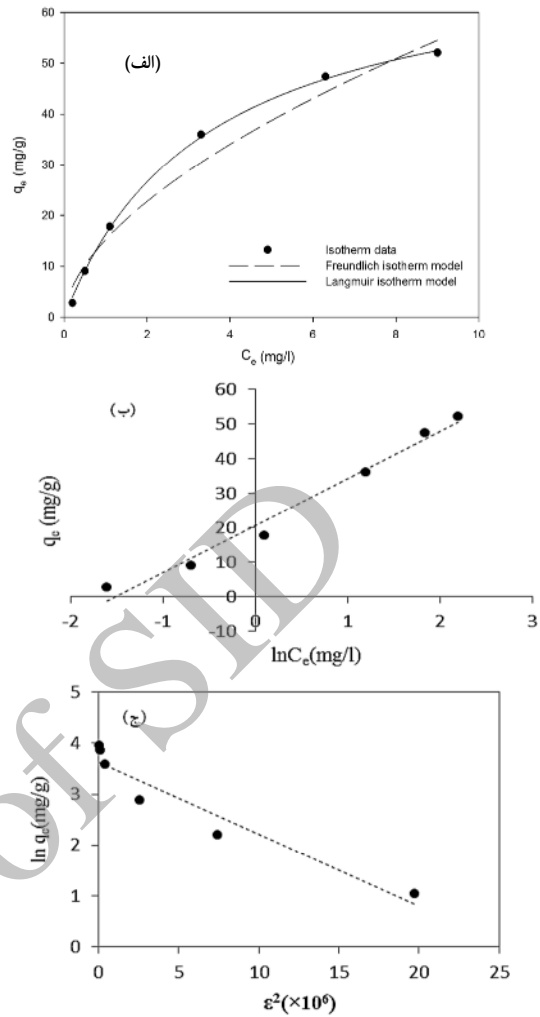
این جاذب به راحتی و مطلوب رخ می‌دهد. مقدار ثابت فروندلیچ نیز نتایج حاصل از RL را تأیید می‌کند. همچنین مقدار مثبت BT به دست آمده از ایزوترم تمکین نشان می‌دهد که روند جذب با MDA-SBA-15 در دمای‌های پایین بهتر و فرایند جذب گرم‌تر است.

مدل ایزوترمی دو بینین-رادکوویچ اغلب برای تعیین ماهیت و ویژگی‌های فرایند جذب و انرژی آزاد به کار گرفته می‌شود [۱۷]. مقدار انرژی آزاد را می‌توان با استفاده از پارامتر β از رابطه ۸ محاسبه نمود. منظور از انرژی آزاد جذب (E) این است که زمانی که یک مول از رنگ به روی سطح جاذب منتقل شده و تمایل می‌یابد، انرژی آزاد تغییر می‌کند

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (۸)$$

به نوعی می‌توان از مقدار E نوع واکنش جذب را تخمین زد. به عنوان مثال مقدار E برای مکانیسم تبادل یونی ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول است و مقادیر کمتر از ۸ نشان‌دهنده جذب فیزیکی است [۱۸]. در این مطالعه با توجه به مقدار E به دست آمده می‌توان برآورد نمود که فرایند جذب احتمالاً از نوع جذب شیمیایی بوده است.

مطالعات انجام شده برای جذب متیلن بلو با سیلیس نانو حفره و دیگر جاذب‌ها از جمله پوسته بادام زمینی، کیتوزان، کربن فعال نیز نشان می‌دهد که در بیشتر موارد جذب متیلن بلو از مدل ایزوترمی لانگمیر با ضریب همبستگی بیش از ۰/۹۸، پیروی می‌کند که این نتایج تأیید کننده نتایج حاصل از این پژوهش می‌باشند [۶، ۱۹، ۲۰ و ۲۱].



شکل ۸- مدل سازی جذب تعادلی رنگ کاتیونی متیلن بلو با استفاده از مدل ایزوترمی الف) لانگمیر و فروندلیچ؛ ب) تمکین؛ ج) دو بینین-رادکوویچ

جدول ۴- مقایسه ظرفیت جذب SBA-15 اصلاح شده با دندریمر آمینی در این مطالعه با دیگر جاذب‌ها

منبع	pH	Dos(g/l)	T	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	جاذب
[۲۲]	۵/۵	۰/۱	۳۰	۳۰	۰/۰۱	MCM-48
[۱۰]	-	۱	۲۲	۱۵۰	۲۰	MCM-41
[۲۳]	۱۰	-	۳۰	-	۴/۷	MCM-41
[۱۳]	۵/۷۵	۶	۲۵	۶۰	۳۰	SBA-15
[۲۴]	۶	-	۲۵	-	۱۶/۳	کربن فعال
مطالعه حاضر	۶/۴	۰/۵	۲۵	۲۰	۱۱/۴	SBA-15
مطالعه حاضر	۶/۴	۰/۵	۲۵	۲۰	۱۴	NH ₂ -SBA-15
مطالعه حاضر	۶/۴	۰/۵	۲۵	۲۰	۳۷	MDA-SBA-15

۴- مقایسه با نانو جاذب‌های مشابه

گونه‌های اصلاح شده سیلیس نانو حفره (NH₂-SBA-15 و MDA-SBA-15) نشان داد که ظرفیت جذبی به ترتیب ۱۱/۴، ۱۴ و ۳۷ می‌شود. اصلاح سطح با گروه تک شاخه آمینی منجر به افزایش چشمگیری نمی‌شود ولی با قرارگیری دندریمر آمین ظرفیت جذب تقریباً افزایش سه برابر داشته که می‌توان با این اصلاح سطح به یک جاذب کارا رسید. احتمالاً دلیل این افزایش چشمگیر ظرفیت جذب در جاذب MDA-SBA-15، قرارگیری گروه آمین بیشتر روی سطح نسبت به مونو آمین و همچنین بلند بودن بازوهای جذبی گروه‌های آمینی و پوشش دادن سطح حفرات بیشتر باشد. مقدار مثبت پارامتر BT در مدل تمکین نشان می‌دهد که ظرفیت جذب با افزایش دما کاهش یافته و منعکس کننده گرم‌زایی رفتار جذبی است. مدل لانگمیر مدل مناسبی برای توضیح ایزوترم جذبی متیلن بلو در رابطه با این نانو جاذب MDA-SBA-15 یافت شد. نتایج به دست آمده ارتباط جاذب نانو حفره سیلیس اصلاح شده با گروه دندریمر آمین را با حذف آلاینده‌های آلی از محیط زیست با توجه به مساحت سطح بالا، پایداری بالای حرارتی، حفرات لوله‌ای و منظم با مقطع عرضی لانه زنبوری و از همه مهم‌تر عملکرد قابلیت استفاده مجدد که منجر به راندمان بالای حذف می‌شود، را نشان می‌دهد.

۶- قدردانی

نویسندگان مقاله از "ستاد ویژه توسعه فناوری نانو" که از این پژوهش حمایت مالی نموده است، کمال سپاسگزاری را دارند.

نتایج ظرفیت جذب سیلیس نانو حفره عامل‌دار با دندریمر آمین در این مطالعه با جاذب‌های مختلف بررسی شده برای حذف متیلن بلو مقایسه و در جدول ۴ خلاصه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده در این مطالعه حداکثر ظرفیت جذب با MDA-SBA-15 37 میلی‌گرم بر گرم بود. در حالی که بر اساس جدول ۴ بیشترین ظرفیت جذب متیلن بلو با جاذب‌های رایج از جمله، MCM-48 (۰/۰۱ میلی‌گرم بر گرم)، MCM-41 (۲۰ و ۴/۷ میلی‌گرم بر گرم)، کربن فعال (۱۶/۳ میلی‌گرم بر گرم)، به دست آمده است. می‌توان نتیجه گرفت که ظرفیت جذب به‌طور چشمگیری با استفاده از هیبرید آلی/معدنی سیلیس نانو حفره با کانال‌های منظم افزایش می‌یابد، که به احتمال زیاد به دلیل مساحت سطح بالا، اندازه بزرگ‌تر حفرات SBA-15 و همچنین اتصال MDA به‌عنوان بازوهای جذبی به‌صورت دندان‌ه‌ای بر روی سطح این جاذب است.

۵- نتیجه‌گیری

قرارگیری گروه تک شاخه آمین و دندریمر آمینی بر روی سطح سیلیس نانو حفره به‌منظور اصلاح سطح نانو جاذب، افزایش سایت‌های جذبی و توسعه یک جاذب کارا برای بازیابی آب‌های آلوده، با روش پسا سنتزی انجام شد. کارایی روش به‌کار گرفته شده برای سنتز و اصلاح سطح نانو جاذب‌ها با استفاده از آنالیز XRD، FT-IR، BET، SEM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعات جذبی رنگ کاتیونی متیلن بلو با استفاده از SBA-15 و

۷- مراجع

1. Chew, T. L., Ahmad, A. L., and Bhatia, S. (2010). "Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂)."
Advances in Colloid and Interface Science, 153(1-2), 43-57.
2. Karim, A. H., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Sidik, S. M., Kamarudin, N. H. N., Jusoh, R., et al. (2012). "Amino modified mesostructured silica nanoparticles for efficient adsorption of methylene blue."
J. of Colloid and Interface Science, 386(1), 307-314.
3. Debnath, S., Kitinya, J., and Onyango, M. S. (2014). "Removal of Congo red from aqueous solution by two variants of calcium and iron based mixed oxide nano-particle agglomerates."
J. of Industrial and Engineering Chemistry, 20(4), 2119-2129.
4. Nayab, S., Farrukh, A., Oluz, Z., Tuncel, E., Tariq, S. R., Rahman, H. U., et al. (2014). "Design and fabrication of branched polyamine functionalized mesoporous silica: An efficient adsorbent for water remediation."
ACS Applied Materials and Interfaces, 6(6), 4408-4417.
5. Chen, Z., Zhou, L., Zhang, F., Yu, C., and Wei, Z. (2012). "Multicarboxylic hyperbranched polyglycerol modified SBA-15 for the adsorption of cationic dyes and copper ions from aqueous media."
Applied Surface Science, 258(13), 5291-5298.
6. Huang, C. H., Chang, K. P., Ou, H. D., Chiang, Y. C., and Wang, C. F. (2011). "Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica."
Microporous and Mesoporous Materials, 141(1-3), 102-109.

7. 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." *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 505-518.
8. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., et al. (1998). "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores." *Science*, 279(5350), 548-552.
9. Mahmoodi, N. M., Khorramfar, S., and Najafi, F. (2011). "Amine-functionalized silica nanoparticle: Preparation, characterization and anionic dye removal ability." *Desalination*, 279(1-3), 61-68.
10. Ho, K. Y., McKay, G., and Yeung, K. L. (2003). "Selective adsorbents from ordered mesoporous silica." *Langmuir*, 19(7), 3019-3024.
11. Graham, N., Chen, X., and Jayaseelan, S. (2001). "The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal." *Water Science and Technology*, 43(2), 245-252.
12. Liang, Z., Fadhel, B., Schneider, C. J., and Chaffee, A. L. (2008). "Stepwise growth of melamine-based dendrimers into mesopores and their CO₂ adsorption properties." *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1), 536-543.
13. Huang, C.-H., Chang, K.-P., Ou, H.-D., Chiang, Y.-C., Chang, E.-E., and Wang, C.-F. (2011). "Characterization and application of Ti-containing mesoporous silica for dye removal with synergistic effect of coupled adsorption and photocatalytic oxidation." *J. of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1174-1182.
14. Acosta, E. J., Carr, C. S., Simanek, E. E., and Shantz, D. F. (2004). "Engineering nanospaces: Iterative synthesis of melamine-based dendrimers on amine-functionalized SBA-15 leading to complex hybrids with controllable chemistry and porosity." *Advanced Materials*, 16(12), 985-989.
15. Wang, L., and Yang, R. T. (2011). "Increasing selective CO₂ adsorption on amine-grafted SBA-15 by increasing silanol density." *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(43), 21264-21272.
16. Da'na, E., and Sayari, A. (2011). "Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties." *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 445-453.
17. Albadarin, A. B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A. A. H., Walker, G. M., Allen, S. J., and Ahmad, M. N. (2012). "Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent." *Chemical Engineering Journal*, 179, 193-202.
18. Yang, Y., Wang, G., Wang, B., Li, Z., Jia, X., Zhou, Q., et al. (2011). "Biosorption of acid black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling." *Bioresource Technology*, 102(2), 828-834.
19. Doğan, M., Abak, H., and Alkan, M. (2008). "Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: Equilibrium, parameters and isotherms." *Water, Air, and Soil Pollution*, 192(1-4), 141-153.
20. Liu, Y., Zheng, Y., and Wang, A. (2010). "Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites." *J. of Environmental Sciences*, 22(4), 486-493.
21. Vargas, A. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L., and Almeida, V. C. (2011). "Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models." *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 722-730.
22. Wang, S., and Li, H. (2006). "Structure directed reversible adsorption of organic dye on mesoporous silica in aqueous solution." *Microporous and Mesoporous Materials*, 97(1-3), 21-26.
23. Monash, P., and Pugazhenti, G. (2010). "Investigation of equilibrium and kinetic parameters of methylene blue adsorption onto MCM-41." *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(4), 1184-1191.
24. Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., and Erdem, M. (2008). "Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption." *Bioresource Technology*, 99(14), 6214-6222.