



مروری بر سنتز نانوذرات سیلیکا و کاربردهای آن در پالایش آلودگی از محیط زیست

سمانه خدادادی

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

محراب فلاحی سامبران

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: Mehrab.fallahi@aut.ac.ir

چکیده

بدون شك سیلیکا را می‌توان به عنوان یکی از نانوذرات مهم و پر کاربرد در پالایش محیط‌زیست در نظر گرفت که تاکنون بیش‌ترین تحقیق و بررسی در مورد آن انجام گرفته است. در حال حاضر طیف گسترده‌ای از محصولات بر پایه نانوذرات سیلیکا برای کاربردهای مختلفی از جمله الکترونیک، پزشکی و داروسازی و غیره تولید می‌شوند. اما پاک‌سازی و پالایش محیط‌های آلوده، آرمانگرایانه‌ترین نوع استفاده از نانو سیلیکاها می‌باشد و اخیراً، کاربرد آن‌ها در تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه زیاد پژوهشگران قرار گرفته و این کاربرد روز به روز در حال توسعه و گسترش می‌باشد. به دلیل مساحت سطحی بسیار زیاد، نانوذرات سیلیکا از ظرفیت جذب و واکنش‌پذیری ویژه بالایی برخوردار است. مطالعات اخیر نشان داده است که نانوذرات سیلیکای آب‌دوست و آب‌گریز برای حذف آلاینده‌هایی همچون رنگزها، انواع فلزات و سموم دفع آفت از آب و فاضلاب بسیار کارآمد است. مزیت جالب دیگر نانوذرات سیلیکا به عنوان جاذب این است که غیرسمی‌اند و به محیط‌زیست آسیبی نمی‌زنند. علاوه بر این فناوری‌های برپایه نانوسیلیکا از نظر اقتصادی نیز به دلیل قیمت نسبتاً پایین فرآورش مواد خام بسیار جذاب و قابل توجه است. در این مقاله پیشرفت‌های اخیر در زمینه پاک‌سازی و پالایش محیط زیست از طریق حذف آلاینده‌ها از محیط زیست توسط نانوذرات سیلیکا به همراه روش‌های سنتز این نانوذرات مهم و پر کاربرد بررسی شده است.

کلید واژه: نانوذرات، سیلیکا، محیط زیست، پاک‌سازی و تصفیه.

مقدمه

پاکسازی و پالایش محیط زیست با حذف آلاینده‌ها از محیط زیست برای حفظ و بازیابی کیفیت خاک، آب و هوا و به طور کلی با حفاظت از سلامتی انسان سر و کار دارد. پاکسازی و پالایش براساس فناوری‌های زیادی انجام می‌شود که آن‌ها را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد: خارج از محل^۱، که در آن محیط‌های آلوده حفاری شده یا به سطح پمپ و تصفیه می‌شوند و در محل^۲، که آلاینده‌ها بدون برداشتن محیط حذف می‌شوند.

پاکسازی و پالایش با نانومواد مهندسی شده به ویژه با نانو-ذرات یک روش هوشمند و ارزان برای پاکسازی هوا و خاک و تصفیه آب‌های آلوده است که البته یک چالش بزرگ محسوب می‌شود. فناوری نانو با موادی که حداقل یک بعد آن کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر است، سر و کار دارد.

ابعاد بسیار کم نانومواد به آن‌ها خواص فیزیکی و شیمیایی جدید می‌بخشد که متفاوت با خواص توده آن می‌باشد. به عنوان مثال: توده فلز طلا به رنگ زرد است در حالی که محلول‌های نانوذرات طلا نور قرمز را منعکس می‌کند.

اندازه کوچک نانوذرات و نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها باعث می‌شود که نانوذرات نسبت به توده همان ماده در پدیده‌های سطحی (به عنوان مثال جذب، سرعت واکنش و غیره) فعالیت‌های بیش تری از خود نشان بدهند.

در نتیجه امروزه فناوری نانو با سرعت زیادی در زمینه‌های مختلف زندگی روزمره در حال توسعه و گسترش است که به عنوان مثال در پرکننده‌ها، لوازم آرایشی، کاتالیزورها، داروها، روان کننده‌ها، دستگاه‌های الکترونیکی، مواد پیشرفته، زیست پزشکی و ابزارهای تصویربرداری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱].

پاکسازی و پالایش محیط زیست براساس روش‌های جذبی یا واکنشی هم در محل و هم خارج از محل قابل استفاده است [۲].

هر دو روش پاکسازی با نانوذرات امکانپذیر است و در واقع می‌توان گفت که نانوذرات کوچک از قابلیت و توانایی بالایی برای حل چنین مشکل بزرگی برخوردار است [۳].

برخی از کاربردهای زیست محیطی نانوذرات شامل استفاده از آهن صفر ظرفیتی نانومقیاس برای پاکسازی خاک و تصفیه آب براساس واکنش‌های اکسایش- کاهش، جذب فلزات سنگین و ترکیبات آلی از فاضلاب از طریق نانوذرات و تخریب آلاینده‌های آلی خاک و آب‌های زیرزمینی با استفاده از خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می‌باشد.

در واقع نانوذرات به راحتی می‌توانند آلاینده‌ها را به خود جذب کنند و سپس خود آن‌ها از خاک و فاضلاب حذف می‌شوند [۴].

ما در این مقاله به کاربردهای زیست محیطی نانوذرات سیلیکا پرداخته ایم و در مقالات بعدی به نانوذرات آهن و دی اکسید تیتانیوم خواهیم پرداخت.

مروری بر نانوذرات سیلیکا

بدون شک سیلیکا را می‌توان به عنوان یکی از نانوذرات مهم و پرکاربرد در پالایش محیط زیست در نظر گرفت که تاکنون بیش‌ترین تحقیق و بررسی در مورد آن انجام گرفته است.

به طور کلی نانوذرات سیلیکا دارای اشکال نامنظم بوده و می‌توانند به صورت‌های به هم چسبیده^۳، تجمع یافته^۴ یا کلوخه شده^۵ وجود داشته باشد [۵]. سیلیکاهایی مانند ماسه‌های

³ fused

⁴ Aggregated

⁵ agglomerated

¹ ex situ

² in situ

علاوه بر این، این گروه‌ها اجازه اصلاح شیمیایی در سطح ذرات هم می‌دهند تا در صورت نیاز سطح آن‌ها آبگریز یا چربی دوست شود [۱۹].

خوشه‌ها یا کلاسترهای^{۱۲} نانوسیلیکا - $(\text{SiO}_2)_n$ - برای $n > 12$ به شکل شبه زنجیری هستند که برخی از اتم‌های Si به طور کامل و چهارگانه با اتم‌های دیگر هماهنگ نیستند [۵].
نانوسیلیکای آب دوست از چهار ضلعی های $\text{SiO}_{4/2}$ ساخته شده‌اند که از طریق پل‌های سیلیکونی یعنی پیوندهای Si-O-Si به هم متصل شده‌اند و حاوی حدود ۲ گروه سیلانول $(\equiv\text{Si}-\text{OH})$ در هر نانومتر مربع می‌باشند [۲۰].

گروه‌های سیلانول به‌عنوان مراکز فعل عمل می‌کنند و با مواد قطبی پیوندهای هیدروژنی تشکیل می‌دهند. اگر به گروه‌های Si-OH اجازه واکنش با ارگانوسیلیکون‌ها داده شود، می‌تواند در سطح نانوذرات خواص آبگریزی ایجاد شود.

به‌عنوان مثال شرکت واکر آلمان نانوسیلیکایی با سطح آبگریز تولید می‌کند که در هر نانومتر مربع آن نیم تا یک گروه Si-OH وجود دارد.

افزودن شیمیایی عوامل آبگریز به سطوح سیلیکا از طریق پیوندهای مقاوم در برابر هیدرولیز Si-O-Si انجام پذیر است. غالباً اصلاح‌های سطحی مربوط به خواص آبگریزی با استفاده از اصلاح‌کننده‌هایی مانند ارگانو کلرو سیلان‌ها، پلی دی متیل سیلوکسان‌ها، هگزامتیل دی‌سیلازان و آلکیل سیلان با زنجیرهای طولانی مانند اکتیل سیلان‌ها بدست می‌آیند [۲۱-۲۴].

کوارتز، سنگ‌ها و خاک‌های رس که در طبیعت وجود دارند به‌عنوان مواد اولیه در فناوری نانو استفاده می‌شوند. جهت تولید محصولات صنعتی مانند سلیکا سل^۶ (سیلیکای-کلوئیدی^۷)، سیلیکاژل^۸، فیوم سیلیکا (سیلیکای پیروژنیک)^۹ و سیلیکای رسوبی^{۱۰}، مواد خام اولیه به طور شیمیایی و از منابع سیلیکاتی همچون سیلیکات سدیم، تتراکلرید سیلیکون و آلکوکسی سیلان تحت فرآیند قرار می‌گیرند.
در حال حاضر طیف گسترده‌ای از این محصولات برای کاربردهای مختلفی از جمله ارتباطات و مخابرات نوری، فناوری لایه نازک، میکرو الکترونیک و غیره تولید می‌شوند [۶-۹]. از نانوذرات سیلیکا در داروسازی به عنوان عامل تقویت‌کننده [۱۰] و انترواجاذب‌ها^{۱۱} [۱۱] و در پزشکی به عنوان حامل رهایش دارو [۱۲-۱۳] استفاده می‌شود.

سیلیکای پوشش داده شده با طلا در درمان‌های برخی سرطان‌های خوش‌خیم و بدخیم مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴-۱۶]. پاک‌سازی و پالایش محیط‌های آلوده، آرمان‌گرایانه‌ترین نوع استفاده از نانو سیلیکاها می‌باشد و اخیراً، کاربرد آن‌ها در تصفیه فاضلاب مورد توجه زیاد پژوهشگران قرار گرفته و این کاربرد روز به روز در حال توسعه و گسترش می‌باشد.

به دلیل مساحت سطحی بسیار زیاد، نانوذرات سیلیکا از ظرفیت جذب و واکنش‌پذیری ویژه بالایی برخوردار است [۱۶-۱۸]. نانوذرات سیلیکا به دلیل وجود گروه‌های سیلانول که اسید ضعیف می‌باشند، دارای سطح آب دوست و در نتیجه بسیار واکنش‌پذیر هستند.

¹² clusters

⁶ silica sol

⁷ colloidal silica

⁸ silica gel

⁹ fumed silica (pyrogenic silica)

¹⁰ precipitated silica

¹¹ Enterosorbent

در فرآیند خنک سازی ذرات تجمع یافته و به صورت مکانیکی به هم گره خورده و کلوخه‌هایی با اندازه‌هایی در حدود ۱-۲۵۰ میکرومتر را تشکیل می‌دهند که به ساختارهای سوم معروف هستند.

این کلوخه‌ها که در واقع حاوی ذرات اولیه هستند با هم ترکیب شده و به هم می‌چسبند تا یک ساختار سینتر شده^{۱۴} در رو روی هم ایجاد شوند و به دلیل باز بودن ساختار، این کلوخه‌ها مزو متخلخل هستند و بخاطر اندازه کوچک ذرات اولیه، سطح ویژه بسیار بالایی دارند.

حذف رنگ‌ها^{۱۵} توسط نانوذرات سیلیکا

مواد رنگزا اولین آلاینده‌هایی هستند که در پساب‌ها شناسایی شده‌اند [۳۰].

وجود مقادیر بسیار کمی از رنگ‌ها در آب که گاهی اوقات برای برخی رنگ‌ها کم‌تر از یک قسمت در میلیون است کاملاً قابل مشاهده و نامطلوب است [۳۱-۳۲]. آلودگی از طریق رنگ در فاضلاب‌های بسیاری از صنایع از جمله مواد رنگزا، صنایع نساجی، کاغذ سازی، صنعت چاپ، صنعت چرم‌سازی و دباغی، تولید مواد آرایشی، صنایع پلاستیک، صنایع داروسازی، پتروشیمی‌ها و غیره وجود دارد [۳۳].

در حال حاضر سالیانه مقادیر زیادی رنگ تولید و به طور مستقیم در پساب‌های آبی صنعتی تخلیه می‌شوند [۳۴]. رهاسازی برخی از رنگ‌ها در جریان‌های آب بدلیل انحلال و حلالیت خوب آن‌ها اثرات بسیار نامطلوبی برای محیط زیست دارد.

بسیاری از رنگ‌ها به ویژه آن‌هایی که زیست تخریب‌پذیر نیستند، سمی‌اند و باعث بروز مشکلات سلامتی از جمله تحریک و حساسیت پوستی، سرطان و جهش ژنتیکی در انسان می‌شوند. علاوه بر این، رنگ‌های مختلف به عنوان یک خطر جدی برای موجودات زنده آبرزی مطرح هستند [۳۶-۳۵].

مطالعات اخیر نشان داده است که نانوذرات سیلیکای آب-دوست و آب‌گریز برای حذف آلاینده‌هایی همچون رنگ، انواع فلزات و سموم دفع آفت از آب و فاضلاب بسیار کارآمد است. مزیت جالب دیگر نانوذرات سیلیکا به عنوان جاذب این است که غیر سمی‌اند و به محیط زیست آسیب نمی‌زنند.

علاوه بر این فناوری‌های برپایه نانو سیلیکا از نظر اقتصادی نیز به دلیل قیمت نسبتاً پایین فرآورش مواد خام بسیار جذاب و قابل توجه است.

روش‌های تهیه و سنتز نانوذرات سیلیکا

در میان تمام روش‌های موجود اصلی‌ترین و مهم‌ترین روش برای تولید نانوذرات فرآیندهای سل-ژل^{۱۳} و شعله می‌باشد [۲۷-۲۵-۱۸]. در یک فرآیند سل-ژل به کلاسترهای سیلیکا اجازه داده می‌شود تا به ذرات کلئیدی متراکم تبدیل شوند و این ذرات کلوخه‌ها را تشکیل دهند.

تکنیک سل-ژل محصولات با خلوص بالا تولید می‌کند و همچنین کنترل در ترکیب و ساختار را در سطح مولکولی فراهم می‌کند [۲۹-۲۶-۲۸]. نانوذرات پیروژنیک یا فیوم سیلیکا از فاز گازی و در دمای بالا تشکیل می‌شود.

معمولاً نانوذرات با درجه پراکندگی بالا را می‌توان از تتراکلرید سیلیکون فرار توسط هیدرولیز شعله‌ای تهیه کرد. به این صورت که این ماده به طور مداوم بخار و با هوای خشک و هیدروژن مخلوط شده و به مشعل تغذیه و در نهایت هیدرولیز می‌شود.

ذرات اولیه SiO_2 دارای قطر ۵-۵۰ نانومتر و سطوح غیر متخلخل دارند. در شعله اکسی هیدروژن، ذرات اولیه به طور دائمی با هم ترکیب می‌شوند و واحدهای بزرگتری به اندازه ۱۰۰-۱۰۰۰ نانومتری با ساختار مسطح زاویه ای یا زاویه‌دار تشکیل می‌دهند.

¹⁴ sintered structure
¹⁵ Dyes

¹³ sol-gel

شده مونوکلرو تریازینیل بتا سیکلودکسترین (HMS-CD)^{۱۸} را برای جذب نوعی رنگ قرمز (Remazol Red 3BS) با هم مقایسه کردند. این رنگ قرمز اغلب در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می گیرد.

ذرات HMS-CD (اندازه ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون) نسبت به ذرات HMS-NH (اندازه یک دهم تا یک صدم میکرون) به طور قابل توجهی ظرفیت جذب بالاتری از خود نشان داده است. در حالی که سیلیکای اصلاح نشده کارایی ناچیزی داشته است [۵۰].

تاثیر چندین پارامتر از جمله pH، غلظت رنگ و زمان تماس بر عملکرد جذب نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. سطح همه سیلیکاها در pH حدودا برابر با ۲ دارای بار مثبت است.

مطابق شکل ۱ سطوح ذرات HMS-NH₂ و HMS-CD به خاطر حضور گروه های -NH و -NH₂ بار مثبت خود را تا pH حدود ۶/۵ حفظ می کنند چرا که این گروه ها در pH های پایین و متوسط یعنی در محیط اسیدی پروتونه می شوند. جذب رنگ قرمز ریمازول در شرایط اسیدی pH ما بین ۲ تا ۴ افزایش یافته است.

در حالی که با افزایش pH همانطور که برای رنگ های آنیونی انتظار می رود، به تدریج از مقدار جذب کاسته شده است.

حداکثر مقادیر جذب به دست آمده در pH=۲ که برای HMS-NH₂ برابر با ۰/۲۸ و برای HMS-CD برابر با ۰/۱۴ میلی مول بر گرم بوده است.

رفتار جذب HMS-CD به تشکیل کمپلکس های سیکلو دکسترین در داخل حفره ها نسبت داده نمی شود بلکه بیش تر به برهمکنش های ویژه الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی و به برهمکنش های $\pi-\pi$ بین رنگ ها و جاذب مربوط می شود.

زیرا باعث جذب و انعکاس نور خورشید در محیط آب و در نتیجه مانع فرآیند فتوسنتز گیاهان آبی می شوند.

در دهه های گذشته، چندین روش رنگ زدایی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای تصفیه فاضلاب توسعه یافته [۳۷] که معمول ترین و پرکاربردترین آن ها فرآیند جذب است و بهترین نتیجه را با انواع مختلف رنگ های غیر قابل تجزیه ارائه می دهد.

به ویژه حذف رنگ هایی را که در برابر هضم هوایی و یا عوامل اکسید کننده یا در برابر نور و گرما پایدار و بسیار مقاوم اند، امکان پذیر می سازد [۳۹-۳۸-۳۳-۳۲].

اگر یک سیستم جذب به درستی طراحی شود، پساب تصفیه شده از کیفیت بالا برخوردار خواهد شد و حذف موثر و اقتصادی آلاینده ها فراهم می شود.

اخیرا ذرات سیلیکا برای کنترل حذف رنگ های آنیونی به طور مناسبی طراحی شده اند [۴۰].

امروزه جاذب های پایه سیلیکا به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی، سطح ویژه و مقاومت مکانیکی بالا، امکان استفاده مجدد و سرعت نسبی بالا در رسیدن به تعادل مورد توجه خاص پژوهشگران قرار گرفته اند [۴۴-۴۱].

سیلیکا یک ماده ای است دارای قابلیت اصلاح سطحی [۴۸-۴۵] و با گروه های عاملی مناسب می توان ظرفیت جذب و انتخاب پذیری آن را بهبود ببخشند [۱۷].

سیلیکا ژل عامل دار شده با مونوکلرو تریازینیل بتا سیکلودکسترین^{۱۶} برای از بین بردن اسید بلو ۲۵ استفاده شده و جذب آن تا مقدار ۴۵/۸۰ میلی گرم بر گرم گزارش شده است [۴۹].

آسوهیدو و همکاران عملکرد سیلیکا های مزومتخلخل شش ضلعی اصلاح شده با آمینو پروپیل (HMS-NH₂)^{۱۷} و اصلاح

¹⁸ monochloro-triazinyl β -cyclodextrin-modified hexagonal mesoporous silica (HMS-CD)

¹⁶ monochloro-triazinyl β -cyclodextrin (MCT- β -CD)

¹⁷ aminopropyl-modified hexagonal mesoporous silica (HMS-NH₂)

به دلیل بار مثبت سطحی سیلیکا / PDDA، جذب برای رنگ-های منفی یا اسیدی بیش از ده برابر نسبت به سیلیکای عامل دار نشده افزایش نشان داده است و این افزایش برای رنگ Rifazol Red برابر با ۳۶۰، برای رنگ Rifafix Yellow 3RN برابر با ۲۸۱ و برای رنگ 150H برابر با ۱۳۸ میلی گرم بر گرم بوده است.

به هر حال سیلیکای اصلاح شده نسبت به رنگ‌های خنثی و دارای بار مثبت از بازده پایین تری برخوردار است. بستاری و همکاران حذف رنگ‌های آبی و قرمز ریمازول را با استفاده از سیلیکای اصلاح شده شیمیایی با آمینوپروپیل مطالعه کردند.

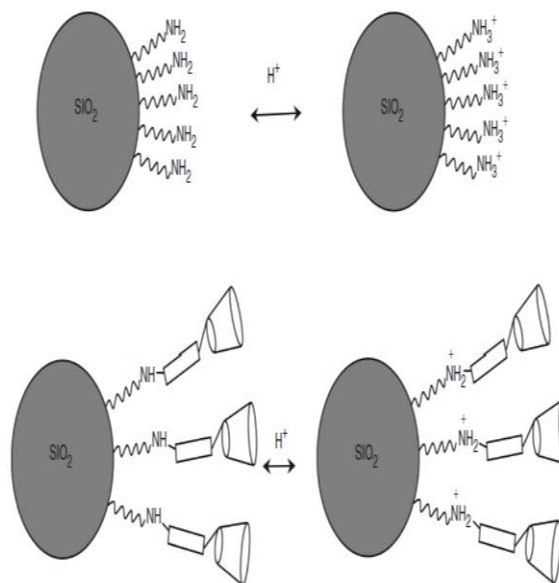
ظرفیت جذب در حلال آبی با $\text{pH}=3$ برای رنگ آبی ۴/۳۲ میلی گرم بر گرم و برای رنگ قرمز ۱/۵۴ بود.

کاهش قابل توجهی در جذب رنگ آبی در حضور سدیم دودسیل بنزن سولفون مشاهده شد در حالی حضور جیوه دو ظرفیتی در جذب رنگ قرمز به طور منفی تداخل ایجاد کرده است [۴۲].

تغییرات دما بر جذب به سطوح ذرات با توجه به ساختار شیمیایی رنگ و افزودن سورفاکتانت اثرات متفاوتی دارد [۴۳].

تشکیل کلوخه‌های تشکیل یافته از رنگ و سورفتکانت باعث جذب رنگ به سطح ذرات می‌شود. به ویژه جذب رنگ زرد Reactive Yellow با تغییر دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتی گراد کاهش می‌یابد.

در حالی که جذب رنگ قرمز Reactive Red در همان محدوده دما افزایش می‌یابد [۴۴].



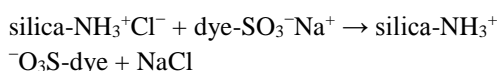
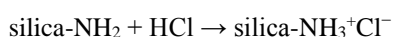
شکل ۱: ذرات HMS-NH₂ و HMS-CD و سطوح آن‌ها

علاوه بر این HMS-CD خواص خود را پس از چرخه جذب و بازیابی با سدیم دو دسیل سولفات حفظ می‌کند. استفاده مجدد از جاذب عامل بسیار مهمی است به ویژه زمانی که توسعه روش‌های جدید جذب مد نظر باشد [۳۲]. یک جاذب جالب و کم هزینه با قابلیت انتخاب پذیری رنگ-های مورد هدف توسط جو و همکارانش با عامل دار کردن سطح سیلیکا به کمک یک پلی الکترولیت سنتز شده است [۵۱].

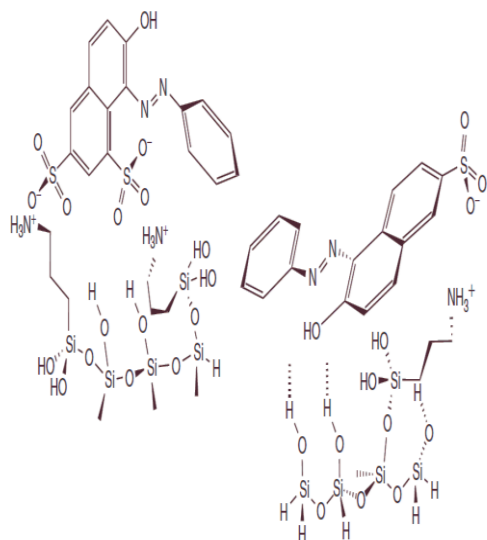
آن‌ها جاذب سیلیکا را به پلی (دی آلی دی متیل آمونیوم کلرید) (PDDA) آغشته کردند و جذب رنگ‌های منفی، مثبت و خنثی را با آن بررسی کردند.

¹⁹poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDDA)

جذب مواد رنگزا از طریق نیروهای جاذبه الکتروستاتیکی بین گروه‌های دارای بار مثبت و پروتونه شده NH_3^+ بر روی سطح سیلیکا و گروه‌های سولفونه شده دارای بار منفی SO_3^- مربوط به رنگ به شرح زیر قابل توضیح است:



مطابق شکل ۲ اختلاف مشاهده شده مربوط به ساختار فضایی مواد رنگزا و درجه تفکیک گروه‌های SO_3H می‌شود. جذب رنگ از محدوده دمایی ۲۵ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت.



شکل ۲: برهمکنش‌های ممکن بین سیلیکای اصلاح شده با مونو آمین و اسید اورنج ۱۰ (سمت چپ) و اسید اورنج ۱۲ (سمت راست)

محمودی و همکاران اثر مقدار جاذب، pH و غلظت نمک بر بازدهی نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با آمین در جذب سه رنگ نساجی اسید قرمز ۱۴ (AR14)^{۲۰}، اسید بلک ۱ (AB1)^{۲۱} و اسید بلو ۲۵ (AB25)^{۲۲} را بررسی کردند. در pH=۲ ماکزیمم جذب توسط نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده برای رنگ‌های AR14، AB1 و AB25 به ترتیب برابر بود با ۰/۰۳۱، ۰/۰۳۴ و ۰/۱۷۰ میلی‌گرم بر گرم.

در حالی که ظرفیت جذب ماکزیمم با سیلیکای عامل دار شده با آمین با فاکتور ۱۰۰۰۰ برای AR14 و AB1 افزایش نشان داده اما برای AB25 بدون تغییر مانده است [۴۰].

جسیونوفسکی و همکاران رنگ بازیک بلو ۹^{۲۳}، اسید اورنج ۵۲^{۲۴} و ماده رنگزای موردانت قرمز ۳^{۲۵} در محلول آبی را با استفاده از سیلیکای اصلاح شده با ان-۲-آمینواتیل-۳-۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان حذف کردند.

ظرفیت جذب برای بازیک بلو ۹ برابر با ۱/۲، برای اسید اورنج ۵۲ برابر با ۰/۲۶۱ و برای موردانت قرمز ۳ برابر ۵/۴۹ مول بر مترمربع بود [۵۴-۵۲].

ذرات سیلیکای اصلاح شده با مونو آمین از طریق واکنش سیلیکازل با آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان به عنوان عامل سیلانه^{۲۷} تهیه شد و برای حذف اسید اورنج ۱۰^{۲۸} و اسید اورنج ۱۲^{۲۹} استفاده شد [۴۷].

شرایط آزمایشگاهی مختلف مانند pH، زمان تماس و غلظت مواد رنگزا، دما و مقدار نمک مورد تست قرار گرفتند.

جذب اسید اورنج ۱۰ و ۱۲ به دلیل برهمکنش متفاوت آن‌ها با سطح سیلیکای اصلاح شده به ترتیب در pH برابر با ۳ و ۱ به ماکزیمم مقدارهای خود رسیدند.

²⁰ Acid Red 14 (AR14)

²¹ Acid Black 1 (AB1)

²² Acid Blue 25 (AB25)

²³ Basic Blue 9

²⁴ Acid Orange 52

²⁵ Mordant Red 3

²⁶ N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane

²⁷ silylating agent

²⁸ Acid Orange 10

²⁹ Acid Orange 12

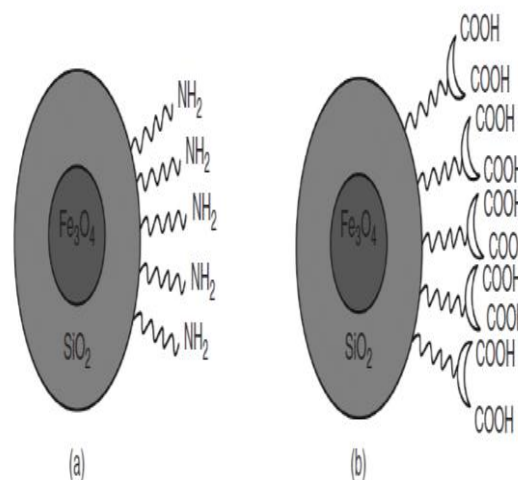
مغناطیسی با یک پوسته و پوششی از مواد غیرمغناطیسی مثل سیلیکا استفاده می‌شود که هم از پدیده نامطلوب تجمع ذرات جلوگیری و هم امکان عامل‌دار کردن سطح به آسانی فراهم شود. اخیراً فو و همکاران سیلیکای عامل‌دار شده با کربوکسیلیک و مزومتخلخل سوپراپارامغناطیسی را جهت حذف رنگ‌های بازی از آب تهیه و سنتز کرده‌اند. میکرو کره‌های هسته-پوسته دارای یک هسته اکسید آهن فوق پارامغناطیسی و پوسته‌ای از سیلیکای مزومتخلخل با ضخامت ۶۰ نانومتر بودند. آن‌ها از روش سل-ژل به همراه استیریل تری متیل آمونیوم برمید^{۳۰} به عنوان قالب سورفکتانتی همانند شکل ۳ استفاده کردند.

جذب متیلن بلو^{۳۱} و آکریدین اورنج^{۳۲} توسط میکروکره‌ها به ترتیب ۱۰۱/۹ و ۱۰۹/۶ میلی‌گرم بود. بالاترین مقدار جذب در محدوده وسیعی از pH از ۲ تا ۱۲ حفظ شده و بهترین مقدار pH برابر با ۱۰ بود. این میکروکره‌های مغناطیسی سرعت جذب بسیار بالایی از خود نشان دادند که عمدتاً به ساختار مزومتخلخل و گروه‌های کربوکسیلیک نسبت داده شده است. حضور در سایر محلول‌های رنگ‌های بازی بازدهی را کاهش داد.

در حالی که افزودن رنگ سرخ کونگو^{۳۳} به عنوان رنگ اسیدی هیچ اثر مهمی نداشت. علاوه بر این این سیلیکاهای مغناطیسی می‌توانست با شست‌وشوی ساده احیا شده و به طور موثر دوباره استفاده شود. بازدهی جذب بعد از هفت بار احیا هنوز بالای ۸۸ درصد بود [۵۷].

چانگ و همکاران نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با هگزا دیسیل^{۳۴} تهیه کردند که برای حذف رنگ رودامین ۶ جی^{۳۵} تست شد.

ماکزیمم جذب اسید اورنج ۱۰ بر روی سیلیکای اصلاح شده با مونو آمین از مقدار به ۴۸/۹۸ میلی‌گرم بر گرم به ۶۱/۳۳ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت زمانی که ذرات در حضور سوسپانسیون ذرات ریز اکسید آهن Fe_3O_4 تهیه شدند (مطابق شکل ۳). به این دلیل که ساختار آن دارای تخلخل بیش تری بود [۵۵].



شکل ۳: ذره سیلیکای مغناطیسی اصلاح شده با مونو آمین (a) و میکروکره سیلیکایی مغناطیسی (b)

به دلیل روش جداسازی ویژه و خواص مغناطیسی، به کارگیری نانوذرات سیلیکای مغناطیسی در تصفیه فاضلاب خلاقیتی جالب و نوآوری شگفت انگیز است. در واقع جداسازی آن بدون فرآیندهایی مثل سانتریفیوژ با سرعت بالا یا فیلتراسیون امکان پذیر است.

اساساً این فرآیندها برای جداسازی نانوذرات از حجم بالایی از فاضلاب بعد از جذب رنگ‌ها و سایر مواد آلاینده مورد نیاز است [۵۶]. عمدتاً نانوذرات اکسید آهن به عنوان هسته

³⁰ stearyltrimethyl ammonium bromide

³¹ Methylene Blue

³² Acridine Orange

³³ Congo Red

³⁴ hexadecyl

³⁵ Rhodamine 6G

بدین ترتیب پساب‌های صنعتی و فاضلاب‌های کشاورزی باید قبل از ورود به اکوسیستم آب و خاک تصفیه و سپس تخلیه شوند.

فناوری‌های مختلفی از جمله رسوبدهی و ته‌نشینی شیمیایی و جداسازی الکترولیتی، واکنش‌های اکسیداسیون/ احیا، فیلتراسیون مکانیکی، تبادل یونی، جداسازی از طریق غشا، اسمز معکوس، استخراج انتخابی مایع-مایع، فرایند فوتوشیمیایی، لخته‌سازی، شناورسازی و جذب توسط کربن فعال برای حذف فلزات از فاضلاب‌های صنعتی گزارش شده است [۶۲].

برخی از این فناوری‌ها دارای معایب خاصی هستند از جمله حذف ناقص، تولید لجن باقی مانده سمی، هزینه‌های بالای عملیاتی و نگهداری، امکانات و تجهیزات گران قیمت و کارخانه‌هایی با مصرف بالای انرژی.

جداسازی فلزات سنگین توسط فرآیندهای جذب توسط نانوذرات، مزایای جالب توجهی دارد از جمله مانند اثرات زیست محیطی کم‌تر، کارایی بالاتر، مقرون به صرفه‌تر و سهولت عملیاتی [۱۸].

علاوه بر این بازیابی و احیاء جاذب‌ها نیز نسبتاً ارزان هستند و استفاده مجدد از نانوذرات را فراهم می‌سازد [۶۳].

سیلیکا مزومتخلخل MCM-41 عامل‌دار شده با آمین و تهیه شده با استفاده از روش سل-ژل برای حذف فلزات از محلول‌های آبی استفاده شده است [۶۴].

سیلیکا مزومتخلخل MCM-41 از کریستالیزاسیون هیدرو ترمالی فیوم سیلیکا در حضور هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید به عنوان الگو بدست آمده است.

اثرات pH، غلظت یون فلز، مقدار جاذب و زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفته و مشخص شده است و ماکزیم ظرفیت جذب سیلیکا مزومتخلخل MCM-41 عامل‌دار شده با آمین برای Ni^{2+} و Cd^{2+} و Pb^{2+} به ترتیب ۱۲/۳۶، ۱۸/۲۵ و ۵۷/۷۴ میلی گرم بر گرم تعیین گردیده است.

با توجه به اثرات هم‌افزایی برهمکنش‌های آب‌گریز زنجیره-های هگزا دسیل و نیروهای اکترواستاتیک گروه‌های Si-OH سیلیکای مغناطیسی عامل‌دار شده با هگزا دسیل مقدار جذب رودامین ۶ جی برابر با ۳۵/۶ میلی گرم بر گرم در pH برابر با ۱۱ داشت که بزرگ‌تر از آنچه که نانوذرات اصلاح نشده و آزاد نشان داده بود [۵۸].

حذف آلاینده‌های فلزی توسط نانوذرات سیلیکا

قرار گرفتن انسان در معرض فلزات سنگین، حتی در غلظت‌های پایین می‌تواند مخاطرات جدی برای سلامتی انسان محسوب شود و می‌تواند در عملکرد ذهنی و عصبی انسان اختلال ایجاد کند [۵۹].

علاوه بر این‌ها، سمیت فلزات سنگین روی گیاهان و جانوران کاملاً مشخص و اثبات شده است. فلزات سنگین زیست تخریب پذیر نیستند و جزء آلاینده‌های مقاوم و ماندگار در طبیعت می‌باشند.

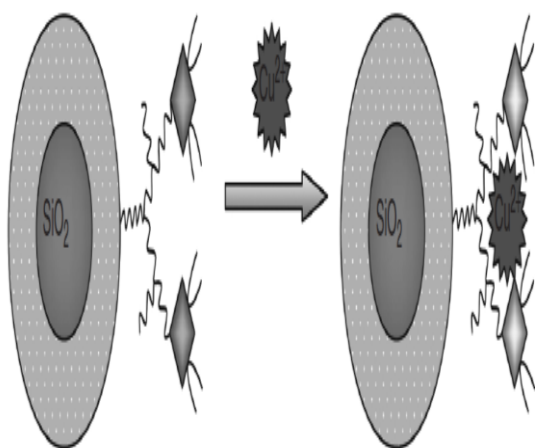
سمیت فلزات سنگین و تجمع زیستی آن‌ها در زنجیره‌های غذایی یکی از اصلی‌ترین معضلات زیست محیطی و بهداشتی جوامع مدرن است.

فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های شیمیایی مواد غذایی محسوب می‌شوند و تجمع زیستی فلزات سنگین در بافت‌های گوناگون موجودات زنده و قابلیت بزرگ‌نمایی آن در چرخه‌های غذایی مسجل شده است [۶۰-۶۱].

فلزات سنگین می‌توانند از طریق جریان فاضلاب فرآیندهای صنعتی مختلف از جمله صنایع آلیاژسازی، آبکاری فلزات، عملیات استخراج معدن، ساخت سرامیک و باتری، رنگرزی و چرم‌سازی وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی شوند.

طبق مقررات ملی و بین‌المللی تلاش‌های زیادی برای محدود کردن آلودگی منابع آبی توسط فلزات سنگین انجام می‌شود. سازمان جهانی بهداشت حداکثر سطح کاملاً مشخصی را برای فلزات سنگین در آب آشامیدنی توصیه می‌کند.

پلی اتیلن ایمین به سطح سیلیکای دوپ شده با ایزوسیانات فلورسین گرافت داده شد و سپس به رودامین B اینوتیوسیانات^{۳۶} فلورسنت متصل شد (مطابق شکل ۴). این حسگر شیمیایی به دلیل تمایل قوی کلاته شدن^{۳۷} رودامین B ایزوسیانات با Cu^{2+} و خاموش کردن انتخابی فلورسانس از طریق کمپلکس پلی اتیلن ایمین / Cu^{2+} حساسیت بسیار بالا و تشخیص اختصاصی موثر نسبت به یون-های مس از خود نشان داد [۶۹].



شکل ۴: حسگر شیمیایی بر پایه نانوذرات سیلیکا برای تشخیص و ردیابی یون Cu^{2+}

لی و همکاران سنتز و تهیه ذرات سیلیکای مزومتخلخل مغناطیسی عامل دار شده با تیول و بازده جذب آن‌ها را برای یون‌های Pb^{2+} و Hg^{2+} را گزارش کردند. ساختار هسته-پوسته، این نانوذرات را در برابر ماتریس‌های مختلف آب، حتی در شرایط اسیدی و قلیایی مقاوم می‌کند.

علاوه بر این تایید شده است که سیلیکای MCM-41 عامل-دار شده با آمین ظرفیت جذب فلز بالاتری نسبت به سیلیکای MCM-41 خالص دارد [۶۵]. پاچکو و همکارانش گزارش کردند که نانوذرات سیلیکا-آلومینا در حذف کادمیوم از فاضلاب‌های مدل موثر هستند. در pH برابر با ۶/۵ و دمای اتاق غلظت کادمیوم از ۱۴۰ به ۵ ppm توسط ذرات هسته-پوسته Si-Al (سیلیکا به عنوان هسته و آلومینا به عنوان پوسته) کاهش یافته در حالی که ذرات هسته-پوسته Al-Si (آلومینا به عنوان هسته و سیلیکا به عنوان پوسته) غلظت Cd^{2+} را از ۱۲۵ به زیر ۹۰ ppb کاهش داده است [۶۶].

نانوذرات مشابه هسته-پوسته سیلیکا-آلومینا توسط مدینا و همکاران برای حذف سرب از جریان فاضلاب‌های صنعتی به کار گرفته شد. غلظت Pb^{2+} توسط نانوذرات هسته-پوسته Al-Si در شرایط عملیاتی گزارش شده قبلی از ۱۴۰ تا زیر ۱۰۰ ppm خیلی کم‌تر از الزامات قانونی کاهش یافت [۶۷]. هر دو مطالعه نشان داد که جذب Pb^{2+} و Cd^{2+} به مورفولوژی نانوذرات، غلظت گروه‌های عاملی (هیدروکسیل، آلکوکسی و اکسی) روی سطح جاذب و واکنش‌پذیری پوسته آلومینا یا سیلیکا جهت اتصال به کاتیون‌ها بستگی دارد.

اخیراً، وانگ و همکاران با استفاده از کره‌های کلونیدی سیلیکا به عنوان الگو و به صورت تک مرحله‌ای، ذرات دارای ساختار سلسله مراتبی $\text{SiO}_2@ \gamma\text{-AlOOH}$ در اندازه-های ۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر تهیه کردند.

این نانوکره‌ها راندمان خوبی در حذف Cr(VI) از فاضلاب مدل از خود نشان دادند. در pH=۳ حداکثر جذب کروم ۴/۵ میلی گرم بر گرم بود [۶۸].

زونگ و همکاران نانوذرات فلورسنت با انتشار دوگانه برای تشخیص فوق حساس و سریع یون Cu^{2+} توسعه دادند.

³⁶ Rhodamine B isothiocyanate
³⁷ chelating

نتیجه گیری

پاکسازی و پالایش با نانومواد مهندسی شده به ویژه با نانوذرات یک روش هوشمند و ارزان برای پاکسازی هوا و خاک و تصفیه آب‌های آلوده است.

پاکسازی و پالایش محیط زیست براساس روش‌های جذبی یا واکنشی هم در محل و هم خارج از محل قابل استفاده است. هر دو روش پاکسازی با نانوذرات امکان‌پذیر است و در واقع می‌توان گفت که نانوذرات کوچک از قابلیت و توانایی بالایی برای حل چنین مشکل بزرگی برخوردار است. در این مقاله پیشرفت‌های اخیر در زمینه پاکسازی و پالایش محیط زیست از طریق حذف آلاینده‌ها از محیط زیست توسط نانوذرات سیلیکا به همراه روش‌های سنتز این نانوذرات مهم و پرکاربرد بررسی شده است.

کاربردهای زیست محیطی نانوذرات سیلیکا برای حذف انواع رنگ‌های آلی و مواد رنگزای مختلف استفاده شده در صنایع گوناگون از فاضلاب آن‌ها و تصفیه آب به طور کامل توضیح داده شده است.

مزایای استفاده از ذرات نانو در پاکسازی و پالایش محیط زیست و حذف آلاینده‌ها از طریق آن‌ها و مقایسه با سایر روش‌ها و فرآیندهای موجود مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

به ویژه روش‌های جذابی برای افزایش راندمان و انتخاب پذیری از طریق تغییرات خواص سطحی نانوذرات سیلیکا توسط عوامل اصلاح کننده مناسب معرفی شده است.

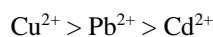
در نتیجه به نظر می‌رسد نانوفناوری به عنوان یک فناوری نوظهور که هر روز تکنیک‌ها و سیستم‌های جدیدی برای حل مشکلات و معضلات موجود در عرصه‌های مختلف زندگی بشر ارائه می‌کند.

خواص مغناطیسی نانوذرات باعث می‌شود که بلافاصله پس از جذب فلز و قرار گرفتن در یک میدان مغناطیسی متوسطی، خیلی سریع و راحت از محلول آبی جدا شوند.

راندمان حذف پس از ۶ بار انجام متوالی چرخه جذب/ دفع همچنان بالای ۹۰ درصد مانده است.

جذب یون Hg^{2+} سریع‌تر از Pb^{2+} بوده که توسط فرآیند جذب تک لایه برای هر دو یون فلزی توضیح داده شده است. در $pH = 6$ بیش‌ترین جذب به ترتیب $1/3$ و $0/44$ میلی‌مول بر گرم گزارش شده و کارایی بالاتر جذب در Hg^{2+} به تمایل زیاد گروه‌های SH به یون‌های جیوه منتسب شده است [۷۰]. همچنین یک ظرفیت جذب معکوس برای هر دو یون فلزی در غیاب عامل‌دار سازی سطح نانوذرات از طریق تیول مشاهده شده است [۷۱].

اخیراً، نانوذرات سیلیکای مغناطیسی عامل‌دار شده با آمین برای جذب Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Pb^{2+} تست شده‌اند [۵۶] و مشخص شده است که ترتیب جذب این یون‌ها بدین صورت است:



که بدلیل تمایل زیاد گروه‌های آمینی به یون‌های مس می‌باشد.

علاوه بر این، نتایج زیاد تحت تاثیر اسید هیومیک یا یون‌های فلزات قلیایی / خاکی (Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+}) قرار نگرفته است.

ان- (۳- (متوکس سیلیل) پروپیل) - اتیل آمین^{۳۸} برای اصلاح سطح ذرات مگنتیت استفاده شده است.

ظرفیت جذب Cu^{2+} و رنگ راکتیو بلاک^{۳۹} در محدوده pH ۳ الی ۵/۵ به ترتیب $10/41$ و 217 میلی‌گرم بر گرم بوده که موید قابلیت بالای این سیستم مغناطیسی در حذف هم مواد رنگزا و فلزات سنگین است.

³⁸ N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-ethylenediamine

³⁹ Reactive Black 5

[21] Bergna, H.E., 1994, *Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society, Washington.

[22] Legrand, A.P., 1998, *The Surface Properties of Silicas*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

[23] Wang, J., Deng, Z.S., Shen, J., and Chen, L.Y., 2000, Silylation of polydiethoxysiloxane derived silica aerogels, *J. Non-Cryst. Solids* 271, 100–105.

[24] Morris, C.A., Rolison, D.R., Swider-Lyons, K.E., 2001, et al, Modifying nanoscale silica with itself: a method to control surface properties of silica aerogels independently of bulk structure, *J. Non-Cryst. Solids* 285, 29–36.

[25] Kammler, H.K., Madler, L., and Pratsinis, S.E., 2001, Flame synthesis of nanoparticles, *Chem. Eng. Technol.* 24, 583–596.

[26] Chrusciel J, and Slusarski, L., 2003, Synthesis of nanosilica by the sol-gel method and its activity towards polymers, *Mater. Sci.* 21, 461–469.

[27] Swihart, M.T., 2003, Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8, 127–133.

[28] Brinker, C.J., and Scherer, W.J., 1990, *Sol-gel Science*, Academic Press, New York.

[29] Kornak, R., Niznansky, D., Haimann, K., 2005, et al, Synthesis of magnetic nanoparticles via the sol-gel technique, *Mater. Sci.* 23, 87–92.

[30] Banat, F., Al-Asheh, S., and Al-Makhadmeh, L., 2003, Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, *Process Biochem.* 39, 193–202.

[31] Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., and Marchant, R., 1996, *Microbial decolorization*.

[32] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77, 247–255.

[33] Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085.

[34] Pearce, C.I., Lloyd, J.R., and Guthrie, J.T., 2003, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes Pigment.* 58, 179–196.

[35] Vandevivere, P.C., Bianchi, R., and Verstraete, W., 1998, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72, 289–302.

[36] Neill, C. O., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., 1999, et al, Colour in textile effluent sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1009–1018.

[37] Ghoreishi, S.M., and Haghghi, R., 2003, Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, *Chem. Eng. J.* 95, 163–169.

[38] Dabrowski, A., 2001, Adsorption, from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, 135–224.

[39] Allen, S.J., and Koumanova, B., 2005, Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review), *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 40, 175–192.

[40] Mahmoodi, N.M., Khorramfar, S., and Najafi, F., 2011, Amine-functionalized silica nanoparticle: preparation, characterization and anionic dye removal ability, *Desalination* 279, 61–68.

در زمینه پالایش و حذف آلاینده‌ها از محیط زیست نیز در آینده نقش اساسی و موثرتری بازی خواهد کرد.

منابع

- [1] Nel, A., Xia, T., Madler, L., and Li, N., 2006, Toxic potential of materials at the nanolevel, *Science* 311, 622–627.
- [2] Tratnyek, P.G., and Johnson, R.L., 2006, Nanotechnologies for environmental cleanup, *Nanotoday* 1, 44–48.
- [3] Mueller N.C., and Nowack, B., 2010, Nanoparticles for remediation: solving big problems with little particles, *Elements* 6, 395–400.
- [4] Oberdorster, G., Stone, V., and Donaldson, K., 2007, Toxicology of nanoparticles: a historical perspective”, *Nanotoxicology* 1, 2–25.
- [5] Barik, T.K., Sahu, B., and Swain, V., 2008, Nanosilica - from medicine to pest control, *Parasitol. Res.* 103, 253–258.
- [6] Iler, R.K., 1979, *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [7] Che, S., Bennett, A.E.G., Yokoi, T., 2033, et al, A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure, *Nat. Mater.* 2, 801–805.
- [8] Salleo, A., Taylor, S.T., Martin, M.C., 2003, et al, “Laser driven phase transformations in amorphous silica”, *Nat. Mater.* 2, 796–800.
- [9] Suzuki, K., Ikari, K., and Imai, H., 2004, Synthesis of silica nanoparticles having a well-ordered mesostructure using a double surfactant system, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 462–463.
- [10] Alyushin, M.T., and Astakhova, M.N., 1971, Aerosil and its application in pharmaceutical practice, *Pharmacy* 6, 73–77.
- [11] Chuiko A. A., 2003, *Medical Chemistry and Clinical Application of Silicon Dioxide*, Nukova Dumka, Kiev.
- [12] Kreuter J., 1994, *Colloidal Drug Delivery Systems*, Marcel Dekker, New York.
- [13] Yokoyama M, and Okano, T., 1996, Targetable drug carriers: present status and a future perspective, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 21, 77–80.
- [14] Brongersma M.L., 2003, Nanoscale photonics: nanoshells: gifts in a gold wrapper, *Nat. Mater.* 2, 296–297.
- [15] Hirsch, L.R., Jackson, J.B., Lee, A., 2003, et al, A whole blood immunoassay using gold nanoshells, *Anal. Chem.* 75, 2377–2381.
- [16] Hirsch, L.R., Stafford, R.J., Bankson, J.A., 2003, et al, Nanoshell-mediated nearinfrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 100, 13549–13554.
- [17] Sliwka-Kaszynska, M., Jaszczolt, K., Kolodziejczyk, A., and Rachon, J., 2006, 1,3- alternate 25,27-dibenzoiloxo-26,28-bis-[3-propyloxy]-calix[4]arene bonded silica gel as a new type of HPLC stationary phase, *Talanta* 68, 1560–1566.
- [18] Sharma, Y.C., Srivastava, V., Singh, V.K., 2009, et al, Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater, *Environ. Technol.* 30, 583–609.
- [19] Andrzejewska, A., Krysztafkiwicz, A., and Jesionowski, T., 2007, Treatment of textile dye wastewater using modified silica, *Dyes Pigment.* 75, 116–124.
- [20] Wacker Silicones., 2009, Available at http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6174_EN.pdf (accessed February 18, 2013).

- [54] Jesionowski, T., Przybylska, A., Kurc, B., and Ciesielczyk, F., 2011, Hybrid pigments preparation via adsorption of C.I. Mordant Red 3 on both unmodified and aminosilane functionalised silica supports, *Dyes Pigment.* 65, 267–279.
- [55] Atia, A.A., Donia, A.M., and Al-Amrani, W.A., 2009, Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups, *Chem. Eng. J.* 150, 55–62.
- [56] Wang, J., Zheng, C., Ding, S., 2011, et al, Behaviors and mechanisms of tannic acid adsorption on an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent, *Desalination* 273, 285–291.
- [57] Fu, X., Chen, X., Wang, J., and Liu, J., 2011, Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their application for removal basic dye pollutants from water, *Microporous Mesoporous Mat.* 139, 8–15.
- [58] Chang, Y.-P., Ren, C.L., Yang, Q., 2011, et al, Preparation and characterization of hexadecyl functionalized magnetic silica nanoparticles and its application in Rhodamine 6G removal, *Appl. Surf. Sci.* 257, 8610–8616.
- [59] Jarup, L., 2003, Hazards of heavy metal contamination, *Br. Med. Bull.* 68, 167–182.
- [60] Huang, X., Caihuan, K., and Wen-Xiong, W., 2008, Bioaccumulation of silver, cadmium and mercury in the abalone *Haliotis diversicolor* from water and food sources, *Aquaculture* 283, 194–202.
- [61] Kouba, A., Buric, M., and Kozac, P., 2010, Bioaccumulation and effects of heavy metals in crayfish: a review, *Water Air Soil Pollut.* 211, 5–16.
- [62] Benefield, L.D., Judkins, J.F., and Weand, B.L., 1999, *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ.
- [63] Hu, J., Chen, G., and Lo, I.C.M., 2006, Selective removal of heavy metals from industrial waste water using maghemite nanoparticles: performance and mechanisms, *J. Environ. Eng.-ASCE* 132, 709–715.
- [64] Heidari, A., Younes, H.I., and Mehraban, Z., 2009, Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica, *Chem. Eng. J.* 153, 70–79.
- [65] Lam, K.F., Yeung, K.L., and McKay, G., 2007, Efficient approach for Cd²⁺ and Ni²⁺ removal and recovery using mesoporous adsorbent with tunable selectivity, *Environ. Sci. Technol.* 41, 3329–3334.
- [66] Pacheco, S., Tapia, J., Medina, M., and Rodriguez, R., 2006, Cadmium ion adsorption in simulated waste water using structured alumina-silica nanoparticles, *J. Non-Cryst. Solids* 352, 5475–5481.
- [67] Medina, M., Tapia, J., Pacheco, S., 2006, et al, Adsorption of lead ions in aqueous solution using silica-alumina nanoparticles, *J. Non-Cryst. Solids* 356, 383–387.
- [68] Wang, Y., Wang, G., Wang, H., 2009, et al, Template-induced synthesis of hierarchical SiO₂@γ-AlOOH spheres and their application in Cr(VI) removal, *Nanotechnology* 20, 155604.
- [69] Zong, C.H., Ai, K.L., Zhang, G., 2011, et al, Dual-emission fluorescent silica nanoparticle-based probe for ultrasensitive detection of Cu²⁺, *Anal. Chem.* 83, 3126–3132.
- [70] Li, G., Zhao, Z., Liu, J., and Jiang, G., 2011, Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.* 192, 277–283.
- [41] Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Vieira, G.S., and Almeida, L.E., 2006, The removal of anionic dyes from aqueous solutions in the presence of anionic surfactant using aminopropylsilica – a kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 138, 133–141.
- [42] Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., and Silva, E.S., 2006, Interactions of anionic dyes with silica-aminopropyl. 1. A quantitative multivariate analysis of equilibrium adsorption and adsorption Gibbs energies, *J. Colloid Interface Sci.* 297, 22–30.
- [43] Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Vieira, G.S., and Almeida, L.E., 2007, Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica, *J. Colloid Interface Sci.* 309, 402–411.
- [44] Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Vieira, G.S., 2009, et al, The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant – the temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis, *J. Hazard. Mater.* 161, 307–316.
- [45] Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., Simoni, J.A., and Airoldi, C., 2003, Thermochemical data for interaction of some primary amines with complexed mercury on mercaptommodified silica gel, *Thermochim. Acta* 399, 121–126.
- [46] Hassanien, M.A., and Abou-El-Sherbini, K.S., 2006, Synthesis and characterization of morin-functionalised silica gel for the enrichment of some precious metal ions, *Talanta* 68, 1550–1559.
- [47] Donia, A.M., Atia, A.A., Al-Amrani, W.A., and El-Nahas, A.M., 2009, Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica, *J. Hazard. Mater.* 161, 1544–1550.
- [48] Yang, H., and Feng, Q., 2010, Direct synthesis of pore-expanded aminofunctionalized mesoporous silicas with dimethyldecylamine and the effect of expander dosage on their characterization and decolorization of sulphonated azo dyes, *Microporous Mesoporous Mat.* 135, 124–130.
- [49] Phan, T.N.T., Bacquet, M., and Morcellet, M., 2000, Synthesis and characterisation of silica gels functionalized with monochlorotriazinyl β-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 38, 343–359.
- [50] Asouhidou, D.D., Triantafyllidis, K.S., Lazaridis, N.K., and Matis K.A., 2009, Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES and cyclodextrin- modified HMS-type mesoporous silicas, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 346, 83–90.
- [51] Joo, J.B., Park, J., and Yi, J., 2009, Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 168, 102–107.
- [52] Jesionowski, T., 2005, Characterisation of pigments obtained by adsorption of C.I. Basic Blue and C.I. Acid Orange 52 dyes onto silica particles precipitated via the emulsion route, *Dyes Pigment.* 67, 81–92.
- [53] Jesionowski, T., Binkowski, S., and Krysztalkiewicz, A., 2005, Adsorption of the selected organic dyes on the functionalized surface of precipitated silica via emulsion route, *Dyes Pigment.* 65, 267–279.

- [71] Hu, H., Wang, Z, and Pan, L., 2010, Synthesis of monodisperse Fe₃O₄@silica core-shell microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water, J. Alloy. Compd. 492, 656-661.