

## حذف رنگزاهای بازی بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ از پساب دو کارخانه داروسازی و آرایشی با MCM-41 اصلاح شده با N-(۲-آمینو اتیل)-۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان و پیریدین کربالدهید

شبنم ششمانی<sup>۱\*</sup>، گلداسته زارعی<sup>۲</sup> و وحید علی اکبری ممقانی<sup>۳</sup>

۱. دانشیار گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی(ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲. استادیار گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی(ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۳. کارشناس ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی(ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: بهمن ۱۳۹۷، بازنگری: مرداد ۱۳۹۸، پذیرش: شهریور ۱۳۹۸

**چکیده:** این پژوهش، با هدف به کارگیری مزوحفره MCM-41 اصلاح شده به عنوان جاذب در حذف رنگزاهای بازی بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ انجام شد. مرحله نخست، اصلاح شیمیایی با ترکیب N-(۲-آمینو اتیل)-۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان و مرحله دوم، اصلاح شیمیایی با پیریدین کربالدهید انجام شد. به منظور دستیابی به شرایط مطلوب حذف، اثر عامل‌هایی مانند مقدار جاذب، pH، زمان تماس و دما در مقدار حذف بررسی شد. جاذب در مقدارهای ۱ تا ۸ میلی گرم، pH در گستره ۲ تا ۱۰، زمان در ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه و دما در ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ °C تغییر داده شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۶ میلی گرم، زمان تماس از ۱۰ تا ۹۰ دقیقه و دما از ۲۵ تا ۶۵ °C مقدار جذب از ۶۰ تا ۱۰۰٪ افزایش یافته است. شرایط بهینه حذف رنگزاهای بازی بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ در ۵ میلی گرم جاذب، زمان ۹۰ دقیقه، دمای ۵۵ و ۶۵ °C، pH برابر با ۵ برای حذف بنفش ۱۰ و pH برابر با ۸ برای حذف زرد ۱۳ تعیین شد. پس از تعیین شرایط بهینه، حذف رنگزاهای بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ مربوط به پساب دو کارخانه داروسازی و نساجی بررسی شد. بیشینه مقدار درصد حذف بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ در پساب با جاذب MCM-41 اصلاح شده به ترتیب ۹۷/۱۵ و ۹۵/۵۵٪ به دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** MCM-41، N-(۲-آمینو اتیل)-۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان، پیریدین کربالدهید، حذف رنگزا

### مقدمه

رایجترین روش حذف رنگزا هستند که با به کارگیری ساختارهای متخلخل انجام می‌شود. در این میان، ساختارهای متخلخل معدنی از تنوع و کاربرد بیشتری نسبت به ترکیب‌های متخلخل آلی برخوردار هستند. از مهمترین مواد متخلخل معدنی می‌توان به زئولیت‌ها و سیلیکا اشاره کرد. این مواد با داشتن حفره‌هایی در

پساب برخی از صنایع حاوی آلاینده‌های آلی رنگزا با غلظت بالا است. رهاسازی این پساب‌ها خطرهای زیست‌محیطی زیادی ایجاد می‌کند. روش‌های متفاوتی برای حذف آلاینده‌های رنگزا پیشنهاد شده است [۱]. روش‌های فیزیکی مبتنی بر جذب،

ابعاد نانو از ویژگی‌هایی مانند نسبت حجم به سطح (سطح ویژه) بالا، نفوذپذیری یا تراوایی زیاد، مقاومت گرمایی، گزینش‌پذیری شکل و اندازه برخوردارند. ساختارهای متخلخل براساس اندازه حفره‌ها، به سه گروه میکرومتخلخل (با قطر کمتر از ۲ نانومتر)، مزو متخلخل (با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر) و ماکرومتخلخل (با قطر بیش تر از ۵۰ نانومتر) تقسیم‌بندی می‌شوند [۲ و ۳]. در میان این گروه‌ها، ساختارهای متخلخل مزوحفره به دلیل حجم حفره‌های زیاد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. از مهمترین ساختارهای مزوحفره می‌توان به خانواده SBA و M41S اشاره کرد. پیکر اصلی این خانواده‌ها از سیلیکا تشکیل شده است [۴ تا ۶]. از اعضای این خانواده می‌توان به MCM-41 با ساختار شش وجهی، MCM-48 با ساختار مکعبی و MCM-50 با ساختار لایه‌ای اشاره کرد. در سال ۱۹۹۸ گروه جدیدی از ساختارهای مزوحفره با عنوان خانواده SBA معرفی شد. ساختارهای مکعبی، شش وجهی و دو بُعدی و سه بُعدی نمونه‌هایی از ساختارهای شناخته شده این گروه است [۷ تا ۲۰].

در طی سال‌های اخیر، جذب رنگدانه‌های اسیدی و بازی متفاوتی با ترکیب‌های مزوحفره MCM-41 مورد بررسی قرار گرفته است. برای مثال، می‌توان به جذب رنگدانه‌های بازی مانند رودامین B (RB)<sup>۱</sup>، بنفش بلوری (CV)<sup>۲</sup>، سبز متیلن (MG)<sup>۳</sup>، سبز بازی ۵ (BG5)<sup>۴</sup>، بنفش بازی ۱۰ (BV10)<sup>۵</sup> و رنگدانه‌های اسیدی مانند قرمز اسیدی ۱ (AR1)<sup>۶</sup> و اریوگلاوسین (EG)<sup>۷</sup> اشاره کرد که جذب آن‌ها توسط لی<sup>۸</sup> و جوانگ<sup>۹</sup> بررسی شد [۲۱ تا ۲۳]. پژوهش‌ها نشان داد که اصلاح و بهبود شیمیایی ترکیب‌های مزوحفره، بازده جذب را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. برای مثال، جذب رنگدانه آبی (DB)<sup>۱۰</sup> با MCM-41 عامل‌دار شده با گروه‌های آمینو انجام شد [۲۴]. همچنین، بارگذاری MCM-41 با فلزات اصلی و واسطه مانند آلومینیم، منگنز و نیکل بررسی و جذب رنگدانه‌های زرد و آبی متیلن با جذب‌های Mn-MCM-41، Al-MCM-41 و Ni-MCM-41 و NiO-MCM-41 بررسی شد [۲۵ تا ۲۸]. در پژوهشی که توسط هو<sup>۱۱</sup> و همکارانش انجام شد، اصلاح شیمیایی

MCM-41 با گروه‌های عاملی آمین و کربوکسیلیک اسید انجام گرفت. این ترکیب جاذب مفیدی برای جذب رنگدانه‌های آبی اسیدی ۲۵<sup>۱۲</sup> و آبی متیلن (MB)<sup>۱۳</sup> است [۲۹]. در پژوهشی دیگر، رفتار جذب چهار رنگدانه آنیونی متیل اورانژ (MO)<sup>۱۴</sup>، اورانژ IV (OIV)<sup>۱۵</sup>، قرمز برلیان (X-3B)<sup>۱۶</sup> و فوشین اسیدی (AF)<sup>۱۷</sup> با MCM-41 اصلاح شده با یون آمونیم بررسی شد [۳۰]. موودلی<sup>۱۸</sup> و همکارش اصلاح شیمیایی MCM-41 با سیتریک اسید را به‌عنوان جاذب مناسب برای جذب رنگدانه‌های کاتیونی مانند آبی متیلن (MB)، سبزمالاشیت (MG)<sup>۱۹</sup> و سبزرلیان (BG)<sup>۲۰</sup> معرفی کردند [۳۱]. اصلاح شیمیایی MCM-41 با سوکسینامیک اسید نیز بررسی شد. با این ترکیب، جذب رودامین 6G (R6G)<sup>۲۱</sup>، آبی متیلن (MB) و زرد متانیل (MY)<sup>۲۲</sup> بررسی شد [۳۲]. در پژوهشی دیگر، اصلاح شیمیایی MCM-41 مغناطیسی طی سه مرحله با (۳-آمینوپروپیل) تری اتوکسی سیلان (APTES)، پلی(گلاسیسیدیل متاکریلات) (pGMA) و تریس (۲-آمینواتیل) آمین (TAEA) توسط یاکوپ آریکا<sup>۲۳</sup> و همکارانش انجام شد. آنگاه جذب رنگدانه‌های آبی ۶ (DB6)<sup>۲۴</sup> و سیاه ۳۸ (DB38)<sup>۲۵</sup> بررسی شد [۳۳]. لازم به ذکر است که ترکیب‌های اصلاح شده در فرایندهای کاتالستی [۳۴ تا ۳۶]، جداسازی و استخراج [۳۷ و ۳۸]، سامانه‌های دارورسان، علوم زیستی و زیست‌محیطی [۳۹ تا ۴۱] نیز به‌کارگرفته می‌شوند.

رنگزای بازی بنفش ۱۰ با فرمول شیمیایی  $C_{18}H_{11}ClN_4O_3$  با فرمول شیمیایی  $C_{18}H_{11}ClN_4O_3$  رنگ سنتزی است که در گروه رنگ‌های زانتن قرار می‌گیرد. بنفش ۱۰ یک پودر بنفش مایل به قرمز با نقطه ذوب ۲۱۰ تا ۲۱۱ °C است و به‌خوبی در آب حل می‌شود. این رنگ ویژگی فلوئورسانس‌کنندگی خوبی دارد و در صنعت نساجی، چرم‌سازی و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. رنگزای بازی زرد ۱۳ با فرمول مولکولی  $C_{18}H_{11}ClN_4O_3$  از رنگ‌های پرکاربرد در صنعت نساجی است. این رنگ تا دمای ۱۶۰ °C مقاوم است [۴۲]. ساختار شیمیایی این رنگزاهای در شکل ۱ نشان داده شده است. در این پژوهش، پس از تهیه ساختار مزوحفره MCM-41،

1. Rhodamine B (RB) 2. Crystal violet (CV) 3. Basic green 5 (BG5) 4. Basic green 5 (BG<sup>5</sup>) 5. Basic violet 10 (BV<sup>10</sup>) 6. Acid red 1 (AR<sup>1</sup>) 7. Erioglaucline (EG) 8. Lee 9. Juang 10. Direct blue 11. Ho 12. Acid blue 25 13. Methylene blue (MB) 14. Methyl orange 15. Orange IV 16. Brilliant red X-3B 17. Acid fuchsin (AF) 18. Moodley 19. Malachite green (MG) 20. Brilliant green (BG) 21. Rhodamine 6G 22. Metanil yellow 23. Yakup arica 24. Direct blue 6 25. Direct black 38

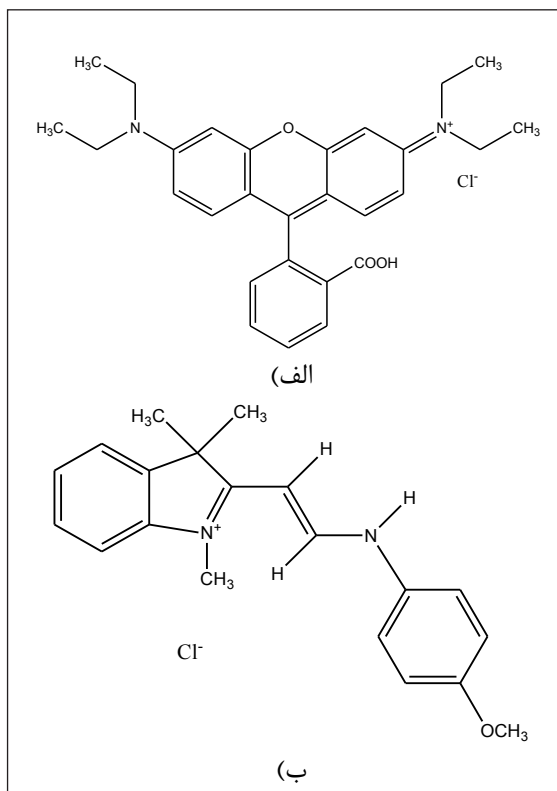
متانول ۹۹٫۵٪ از شرکت مرک، N-(۲-آمینو اتیل)-۳-آمینوپروپی ل-تری متوکسی سیلان (C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si) ۸۰٪، از شرکت سیگما-آلدریج، تولوئن (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) ۹۹٫۵٪ از شرکت Chem-Lab NV، سدیم برای آب‌گیری، گاز نیتروژن، دی کلرومتان (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ۹۹٫۹٪ از شرکت Romiltd، بنفش ۱۰ (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ۹۹٪ از شرکت مرک، زرد ۱۳ (C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O) ۹۰٪ از شرکت Bezema، دی‌اتیل اتر (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) ۹۹٫۵٪ از شرکت Chem-Lab NV، پیریدین کربالدهید (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO) ۹۹٪ از شرکت مرک خریداری شدند.

ترازو با دقت ۰٫۰۰۰۱ گرم مدل Sartorius pH متر مدل Sartorius، دستگاه گریزانه مدل Universal 320 Hettich، آون خلأ مدل Memmert، آون معمولی مدل Memmert، دستگاه تکاننده<sup>۱</sup> مدل Heidolph، گرم‌کن و همزن مغناطیسی مدل Heidolph، طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Tensor 27 Bruker با به‌کارگیری قرص KBr، پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW 1800 Diffractometer، دستگاه جذب و واجذب مدل Beisor PMini / Microtrac Bel Corp و طیف‌سنج UV-Vis مدل Varian Cary Bio 100 در این پژوهش به‌کارگرفته شدند.

#### تهیه مزوخره MCM-41

ماده سطح‌فعال CTAB (۱٫۷۴ گرم) کم‌کم و همراه با هم‌زدن به محلولی از اتیل‌آمین (۲٫۲۷ گرم) در آب مقطر (۴۲ میلی لیتر) افزوده شد. سپس، مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد تا شفاف شود. آنگاه تترائیل‌اورتوسیلیکات (۲٫۰۸ گرم) قطره قطره به آن افزوده شد. با افزایش هیدروکلریک اسید، pH محلول از ۱۲ به ۸ رسانده شد. تعلیق به‌دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس، رسوب در آون به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۵°C خشک شد. نمونه به مدت ۵ ساعت در کوره با دمای ۵۵۰°C قرار داده شد تا ماده سطح‌فعال هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم برآید تجزیه و از ساختار خارج شود.

اصلاح شیمیایی در دو مرحله با ترکیب N-(۲-آمینو اتیل)-۳-آمینوپروپی ل-تری متوکسی سیلان و پیریدین کربالدهید انجام شد. سپس، حذف رنگ‌زاهای بازی بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ با این ترکیب بررسی و پس از تعیین شرایط بهینه، حذف این رنگ‌زاهای بازی در پساب دو کارخانه داروسازی و آرایشی بررسی شد.



شکل ۱ ساختار شیمیایی رنگ‌زاهای بنفش ۱۰ (الف) زرد ۱۳ (ب)

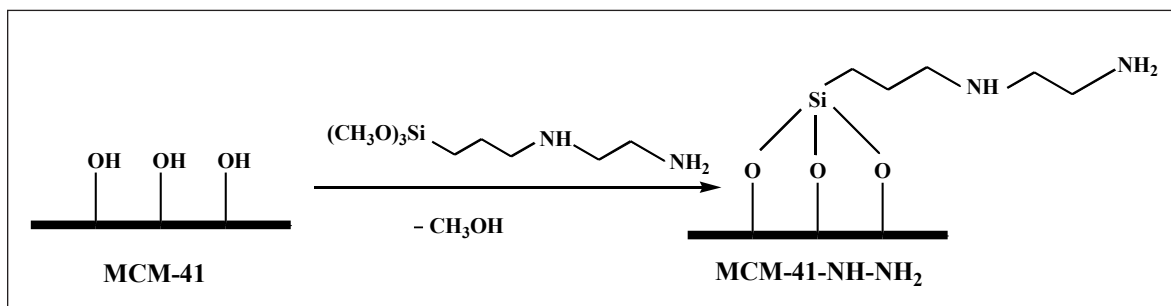
#### بخش تجربی

##### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

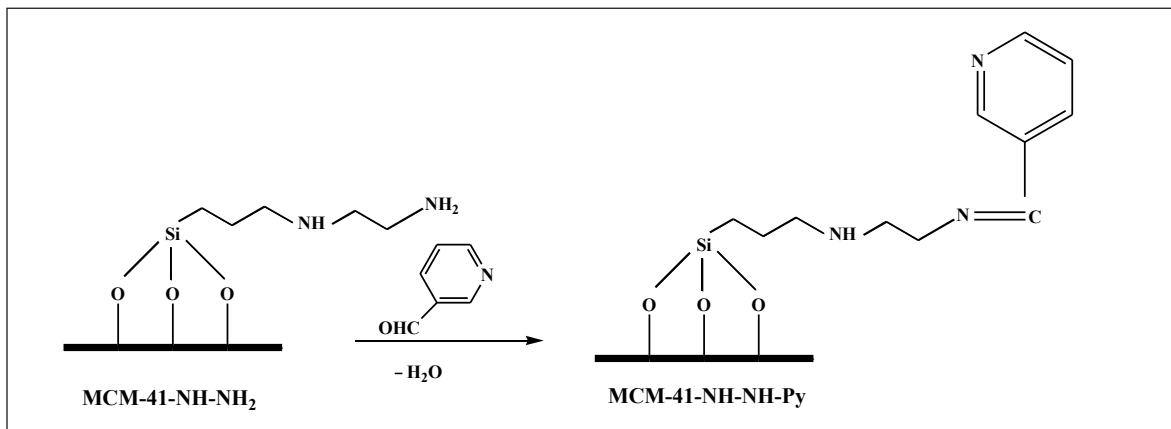
اتیل‌آمین (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) ۹۹٪ و تترائیل‌اورتوسیلیکات (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Si) ۹۹٪ از شرکت Loba Chemie، ماده سطح‌فعال هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیمبرمید، CTAB، (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN) ۹۹٪ و هیدروکلریک اسید ۳۷٪ از شرکت Chem-Lab NV، اتانول و

و ویژگی‌های فیزیکی جاذب با روش BET بررسی شد. اصلاح شیمیایی  $MCM-41-NH-NH_2$  با پیریدین کربالدهید مرحله دوم اصلاح شیمیایی با پیریدین کربالدهید انجام شد. در بالن ته‌گرد به ترکیب  $MCM-41-NH-NH_2$  (۰٫۰۲ گرم)، پیریدین کربالدهید (۰٫۰۸ گرم) و تولوئن آبگیری شده (۲۰ میلی‌لیتر) افزوده شد. سپس، در مجاور هوا و به مدت ۸ ساعت بازروانی شد. فراورده گریزانه شد و سه بار با نسبت ۱ به ۱ از متانول و دی‌اتیل اتر شسته شد. آنگاه در آون خلأ در دمای  $^{\circ}C$  ۴۵ خشک شد. سازوکار واکنش در شکل ۳ نشان داده شده است. شناسایی نمونه  $MCM-41-NH-NH-Py$  با روش‌های IR و XRD انجام گرفت. ویژگی‌های فیزیکی جاذب نیز با روش BET بررسی شد.

اصلاح شیمیایی ترکیب  $MCM-41$  با  $N-(2\text{-آمینواتیل})-3\text{-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان}$  مرحله نخست اصلاح شیمیایی ترکیب  $MCM-41$  با  $N-(2\text{-آمینواتیل})-3\text{-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان}$  (۰٫۷ میلی‌لیتر) به مزوخره  $MCM-41$  کلسینه شده (۰٫۵ گرم) در تولوئن (۳۰ میلی‌لیتر) افزوده شد. این مخلوط در دمای ۸۰ تا  $^{\circ}C$  ۹۰ به مدت ۸ ساعت تحت اتمسفر گاز نیتروژن بازروانی شد. فراورده گریزانه شد و ۳ بار با دی‌کلرومتان و دی‌اتیل اتر شستشو داده شد. آنگاه در آون خلأ در دمای  $^{\circ}C$  ۴۵ خشک شد. سازوکار واکنش در شکل ۲ نشان داده شده است. شناسایی این نمونه ( $MCM-41-NH-NH_2$ ) با روش‌های IR و XRD انجام

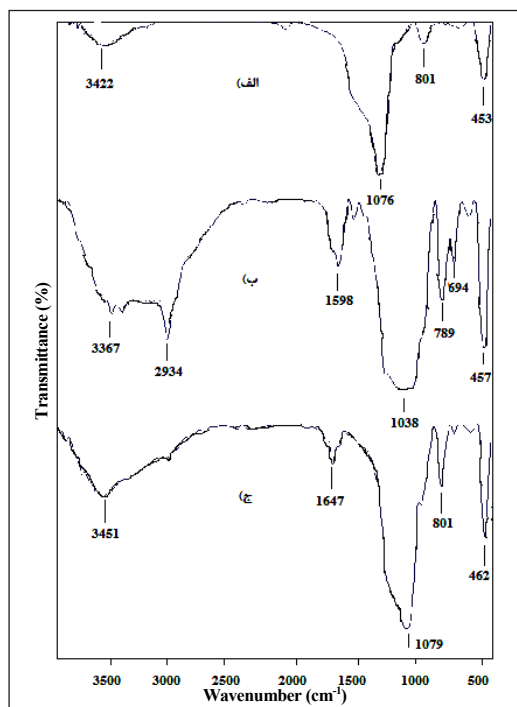


شکل ۲ اصلاح شیمیایی ترکیب  $MCM-41$  با  $N-(2\text{-آمینواتیل})-3\text{-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان}$



شکل ۳ اصلاح شیمیایی ترکیب  $MCM-41-NH-NH_2$  با پیریدین کربالدهید

ارتعاش‌های مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در ناحیه  $3000\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن Si-O در گستره  $800$  تا  $1000\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش‌های خمشی پیوندهای Si-O-Si نیز در گستره  $400$  تا  $500\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است که چند شاخه‌شدن پیک در ناحیه  $2900$  تا  $3000\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۴-ب را می‌توان به ارتعاش‌های کششی گروه  $\text{CH}_2$  الیفاتیکی و تثبیت گروه عاملی بر ساختار MCM-41 نسبت داد. در شکل ۴-ج ارتعاش‌های کششی گروه  $\text{CH}_2$  الیفاتیکی در ناحیه  $2943\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش‌های کششی گروه  $\text{CH}$  آروماتیک در ناحیه  $2744\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش‌های کششی  $\text{C}=\text{N}$  در ناحیه  $1648\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش‌های کششی N-H در ناحیه  $1599\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش‌های خمشی C-H در ناحیه  $1427\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si در ناحیه‌های  $1080$  و  $704\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش‌های کششی Si-O در ناحیه  $802\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش‌های خمشی Si-O در ناحیه  $462\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند [۴۳ تا ۴۶].



شکل ۴ طیف‌های FTIR ترکیب‌های MCM-41 (الف)، MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> (ب) و MCM-41-NH-NH-Py (ج)

بررسی عامل‌های موثر در جذب رنگ‌های بازی بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ اثر مقدار جاذب: به محلول حاوی رنگ‌های بازی بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ (۱۰ ppm، ۱ میلی‌لیتر)، جاذب (۱ تا ۸ میلی‌گرم) افزوده و به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. آنگاه جذب محلول‌های گریزانه شده از بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ به ترتیب در طول موج‌های ۵۵۳ و ۴۱۱ nm با دستگاه طیف‌سنجی ثبت شد.

اثر pH: pH های اسیدی و بازی در گستره ۴ تا ۱۲ در جذب رنگ بررسی شدند. به محلول رنگزا (۱۰ ppm، ۱۰ میلی‌لیتر)، سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید افزوده شد تا pH در گستره مورد نظر تنظیم شود. سپس، جاذب (۵ میلی‌گرم) افزوده و به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از آن، جذب محلول‌های گریزانه شده خوانده شد.

اثر زمان: به محلول رنگزا (۱۰ ppm، ۱۰ میلی‌لیتر)، جاذب (۵ میلی‌گرم) افزوده شد. پس از گذشت ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه از محلول نمونه‌برداری و جذب آن‌ها با دستگاه طیف‌سنجی ثبت شد. اثر دما: به محلول حاوی رنگ‌های بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ (۱۰ ppm، ۱۰ میلی‌لیتر)، جاذب (۵ میلی‌گرم) افزوده و به مدت یک ساعت در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ °C هم‌زده شد. آنگاه نمونه‌ها با دستگاه گریزانه جدا و جذب آن‌ها خوانده شد.

بررسی جذب رنگ‌های بازی بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ در نمونه‌های حقیقی به نمونه حقیقی از پساب دو کارخانه داروسازی و نساجی (۱۰ میلی‌لیتر)، جاذب (۵ میلی‌گرم) افزوده شد. آنگاه در دمای ۶۵ °C و به مدت یک ساعت هم‌زده شد. جذب رنگ‌های بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ به ترتیب در pH برابر با ۵ و ۸ بررسی شد. پس از جداسازی نمونه با دستگاه گریزانه، درصد حذف رنگزا تعیین شد.

## نتیجه‌ها و بحث

شناسایی ترکیب‌های MCM-41، MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> و MCM-41-NH-NH-Py طیف‌های FT-IR ترکیب‌های MCM-41، MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> و MCM-41-NH-NH-Py در شکل ۴ نشان داده شده است.

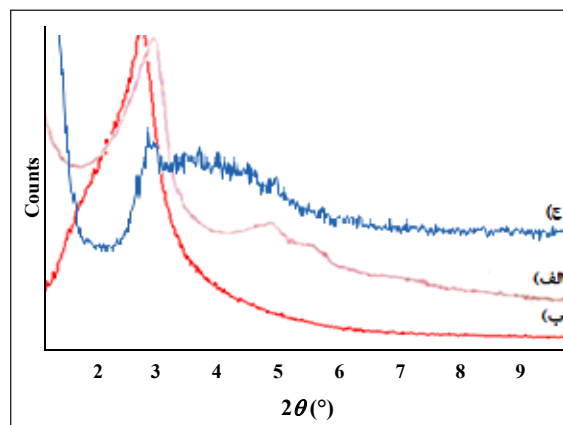
برای تعیین مساحت سطح و حجم حفره‌های نمونه‌های MCM-41، MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> و MCM-41-NH-NH-Py، آزمون جذب و واجذب نیتروژن با روش BET در دمای نیتروژن مایع (۷۷ K) و به ترتیب در زمان‌های ۶، ۹ و ۱۳ ساعت و فشار بخار اشباع ۸۸، ۸۸ و ۸۹ kPa انجام شد. به منظور جذب نیتروژن در تمام سطح و حفره‌ها، پیش از عملیات جذب یک مرحله عملیات گاززدایی بر نمونه انجام شد. در این عملیات نمونه به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰۰ °C و تحت خلأ ( $P < 1 \times 10^{-4}$  mPa) قرار گرفت تا تمام حفره‌های آن تخلیه شده و آماده جذب نیتروژن شود. هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن مربوط به MCM-41، MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> و MCM-41-NH-NH-Py در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. هم‌دمای از نوع IV و حلقه‌های پسماند H4 هستند که براساس تقسیم‌بندی آیوپاک از ویژگی مواد مزوحفره است [۱۰]. مساحت ویژه سطح مزوحفره‌های MCM-41، MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> و MCM-41-NH-NH-Py به ترتیب برابر با ۱۲۸۶، ۹۱۹ و ۴۳۱ m<sup>2</sup>/g است. حجم مزوحفره‌های MCM-41-NH-NH<sub>2</sub>، MCM-41 و MCM-41-NH-NH-Py به ترتیب برابر با ۱٫۲۳، ۰٫۷۹ و ۰٫۵۲ cm<sup>3</sup>/g است. میانگین حجم حفره‌ها از MCM-41 به MCM-41-NH-NH-Py کاهش یافته است که با کاهش جذب نیتروژن همخوانی دارد و پیوند گروه عاملی پیریدینی به بستر MCM-41 را اثبات می‌کند.

موثر در حذف رنگزاهای بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ با جاذب MCM-41-NH-NH-Py

اثر مقدار جاذب

به منظور بررسی اثر تغییرات مقدار جاذب در حذف رنگزاهای بنفش ۱۰ و زرد ۱۳، مقدار جاذب MCM-41-NH-NH-Py در مقادیر ۱ تا ۸ میلی‌گرم تغییر داده شد. آنگاه جذب محلول‌ها خوانده و نمودار تغییرات درصد حذف رنگزا برحسب مقدار جاذب رسم شد. نتایج به‌دست آمده از این بررسی در نمودارهای شکل‌های ۷-الف و ۸-الف نشان داده شده است. همان‌گونه که از نمودارها مشخص است، با افزایش مقدار جاذب تا ۵ mg مقدار جذب به

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های MCM-41، MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> و MCM-41-NH-NH-Py در شکل ۵ نشان داده شده است. الگوی نمونه MCM-41 کلسینه شده پیک‌های ساختار سیلیکای مزوحفره با تقارن هگزاگونال را نشان می‌دهد. در این الگو سه پیک در ناحیه‌های ۲٫۸۵، ۴٫۷۸ و ۵٫۴۵ به وضوح دیده می‌شود (شکل ۵-الف). یک پیک در  $2\theta$  پایین ظاهر شده است و از شدت بالایی برخوردار است که به صفحه (۱۰۰) اختصاص دارد. دو پیک دیگر به صفحه‌های (۱۱۰) و (۲۰۰) اختصاص دارند. فاصله بین صفحه‌های (۱۰۰) برابر با ۳۵٫۹۴ Å است که برپایه آن، پارامتر شبکه ( $a_0$ ) برابر با ۳۵٫۷۴ Å است. الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> در شکل ۵-ب نشان داده شده است. صفحه (۱۰۰) این نمونه در  $2\theta$  برابر با ۲٫۷۲° دیده می‌شود و سایر صفحه‌ها به علت شدت پایین مشاهده نشده است. فاصله بین صفحه‌های (۱۰۰) نمونه MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> برابر با ۳۲٫۴۱ Å است که برپایه آن پارامتر شبکه برابر با ۳۷٫۴۲ Å است. همچنین، در ترکیب MCM-41-NH-NH-Py پارامتر شبکه برابر با ۳۹٫۳۸ Å است که در مقایسه با ترکیب MCM-41 پارامتر شبکه افزایش یافته است. این مطلب نشان‌دهنده پیوند گروه‌های آمینی و پیریدینی بر MCM-41 است [۴۷ و ۴۸].



شکل ۵ الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیب‌های MCM-41 (الف)، MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> (ب) و MCM-41-NH-NH-Py (ج)

بالاترین مقدار خود می‌رسد. لازم به ذکر است که در مقادیرهای بیشتر از ۵ mg، مقدار درصد حذف رنگزا تغییر چشمگیری نکرده است.

#### اثر pH

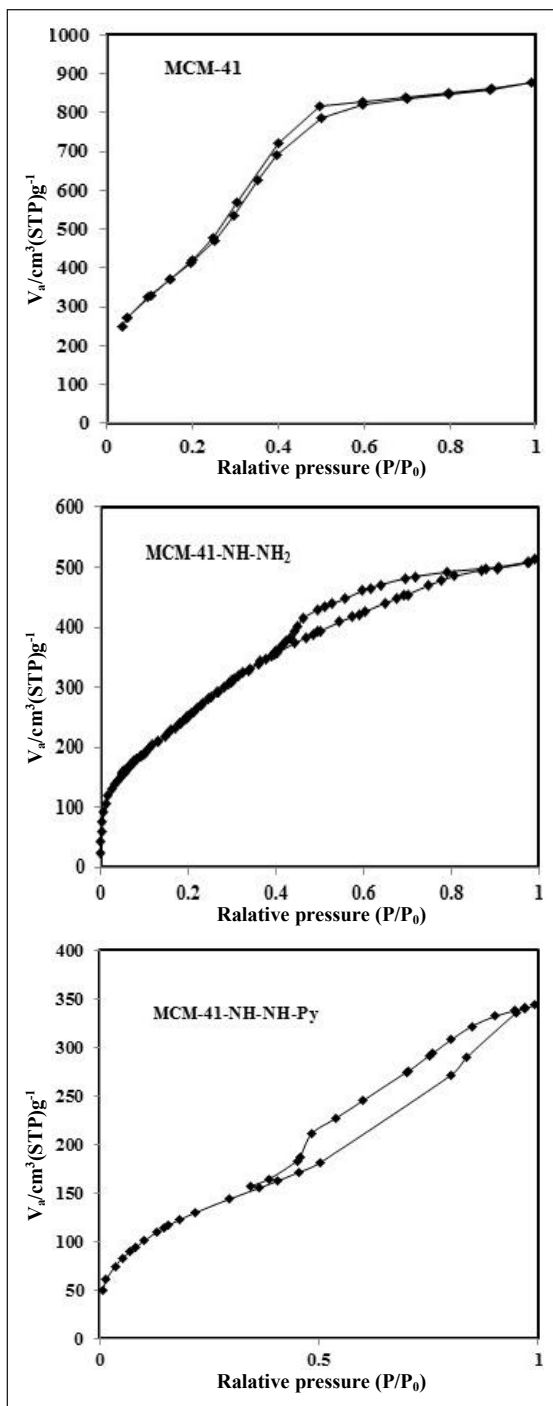
نتایج بررسی تاثیر pH در حذف رنگزاهای بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ در نمودارهای شکل‌های ۷-ب و ۸-ب آورده شده است. بیشترین درصد حذف برای رنگزای بنفش ۱۰، pH برابر با ۵ است. در مقادیر pH بالاتر به دلیل تشکیل هیدروکسید رنگزای بنفش ۱۰، درصد حذف کاهش می‌یابد. تاثیر pH بر حذف رنگزای بازی زرد ۱۳ در نمودار شکل ۸-ب نشان داده شده است. همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود، بیشترین درصد حذف در pH برابر با ۸ به دست آمده است. در pH برابر با ۹ تغییر چشمگیری در حذف رنگزا مشاهده نشد. در محیط به نسبت خنثی به دلیل عدم وجود برهم‌کنش اتم‌های نیتروژن در ساختار زرد ۱۳ با یون  $H^+$ ، گروه‌های عاملی نیتروژن از آزادی بیشتری برخوردار بوده، بدین ترتیب برهم‌کنش بیشتری با سطح جاذب برقرار کرده و درصد حذف افزایش می‌یابد.

#### اثر زمان

نتایج به‌دست آمده از بررسی اثر زمان بر حذف بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ با جاذب در شکل‌های ۷-ج و ۸-ج نشان داده شده است. همان‌گونه که در این نمودارهای این شکل‌ها مشخص است، بیشترین بازده حذف رنگزا در زمان ۹۰ دقیقه به‌دست آمده است. روند افزایش درصد حذف به ترتیب در زمان‌های ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه صعودی و در زمان‌های طولانی‌تر (۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، درصد حذف رنگزا ثابت است. بنابراین، زمان ۹۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

#### اثر دما

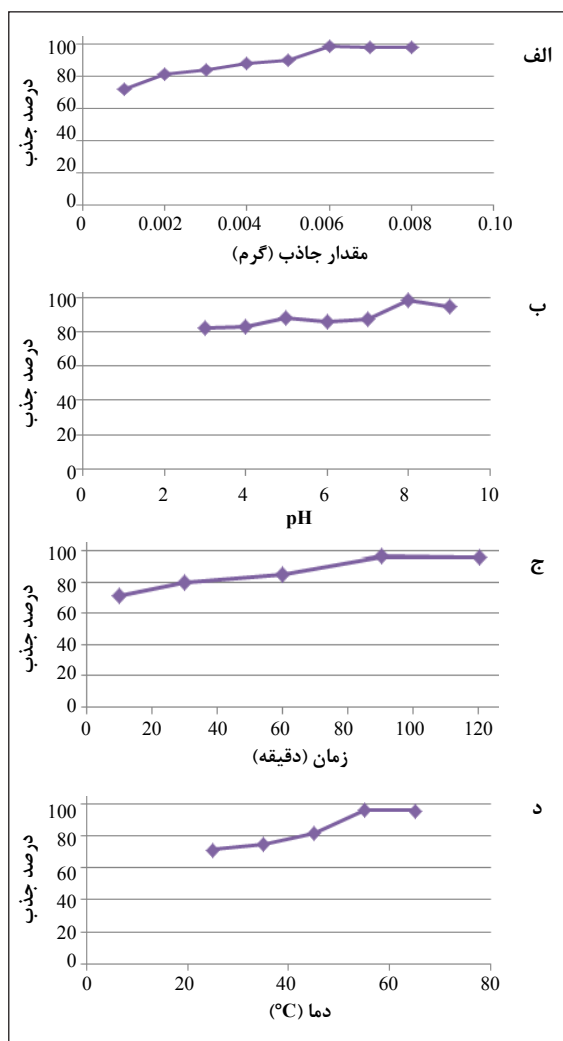
همان‌طور که در نمودارهای شکل‌های ۷-د و ۸-د نشان داده شده است در دماهای بالاتر از دمای ۵۵ و ۶۵ °C تغییری در



شکل ۶ هم‌دماهای جذب و واجذب نیتروژن MCM-41، MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> و MCM-41-NH-NH-Py



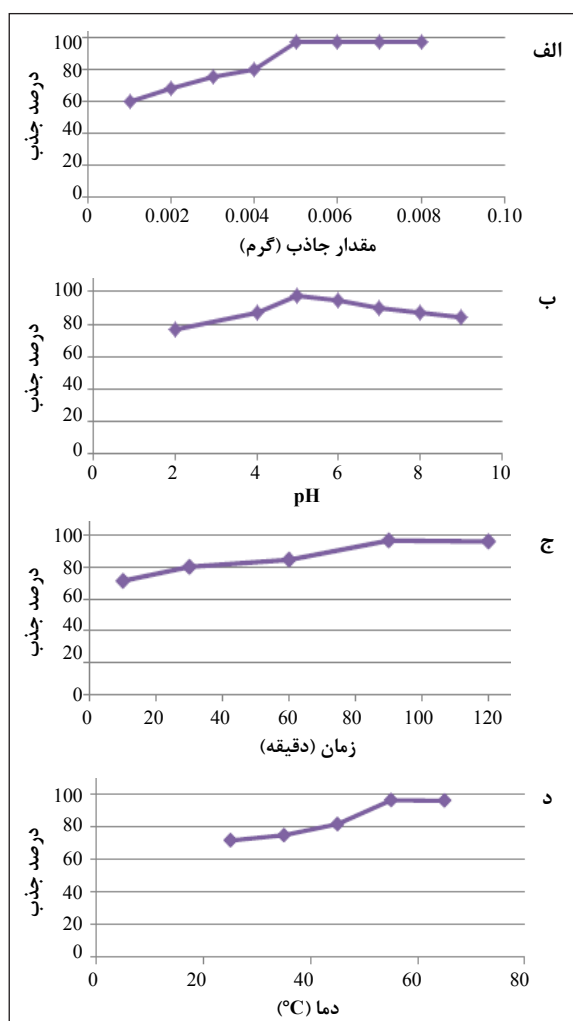
اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل ۸ نمودارهای اثر تغییرات مقدار جاذب (الف)، pH (ب)، زمان (ج) و دما (د) بر مقدار جذب زرد ۱۳ با ترکیب MCM-41-NH-NH-Py

لازم به ذکر است که کارایی ترکیب  $MCM-41-NH-NH_2$  در حذف رنگزاهای بازی رودامین B و زرد ۱۳ نیز مورد بررسی قرار گرفته است. بیشینه مقدار جذب رنگزاهای بازی رودامین B و زرد ۱۳ در پساب به ترتیب ۹۷٫۶۳ و ۹۶٫۱۱٪ به دست آمد [۴۹].

بازده حذف رنگزای بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ به وجود نمی‌آید. بنابراین، دماهای گزارش شده بیشترین بازده حذف را به دنبال داشت.



شکل ۷ نمودارهای اثر تغییرات مقدار جاذب (الف)، pH (ب)، زمان (ج) و دما (د) بر مقدار جذب بنفش ۱۰ با ترکیب MCM-41-NH-NH-Py

بررسی کارایی جاذب  $MCM-41-NH-NH-Py$  برای حذف رنگزاهای رودامین B و زرد ۱۳ از نمونه‌های حقیقی حذف رنگزاهای در شرایط بهینه آزمایشگاهی برای پساب کارخانه‌های داروسازی و نساجی نیز انجام شد. غلظت بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ پیش و پس از به کارگیری جاذب با دستگاه طیف‌سنجی



pH و دمای محلول در مقدار حذف رنگزا بررسی شد. با افزایش مقدار جاذب تا ۵ میلی گرم، دما تا ۵۵ و ۶۵ درجه سانتی گراد و زمان تماس تا ۹۰ دقیقه مقدار حذف رنگزا افزایش می یابد. پس از تعیین شرایط بهینه، کارایی ترکیب مزوحفره MCM-41 اصلاح شده در جذب رنگزاهای بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ مربوط به پساب دو کارخانه داروسازی و نساجی نیز بررسی شد. بیشینه مقدار جذب رنگزاهای بازی بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ در پساب به ترتیب ۹۷/۱۵ و ۹۵/۵۵٪ به دست آمد. نتایج نشان داد که ترکیب مزوحفره MCM-41 اصلاح شده با N-(۲-آمینو اتیل)-۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان و پیریدین کربالدهید می تواند به عنوان یک جاذب موثر برای جذب رنگزاهای بازی بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ از پساب صنایع به کار گرفته شود.

جدول ۱ اندازه گیری غلظت بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ در پساب کارخانه های داروسازی و نساجی و درصد حذف رنگزا

نمونه	مقدار جذب محلول اولیه	مقدار جذب محلول پس از استفاده جاذب	درصد حذف
پساب داروسازی حاوی بنفش ۱۰	۰/۲۱۱	۰/۰۰۶	۹۷/۱۵
محلول بنفش ۱۰ آزمایشگاهی	۰/۲۱۱	۰/۰۰۰	۱۰۰
پساب نساجی حاوی زرد ۱۳	۰/۱۸۰	۰/۰۰۸	۹۵/۵۵
محلول زرد ۱۳ آزمایشگاهی	۰/۱۸۰	۰/۰۰۰	۱۰۰

### نتیجه گیری

در این پژوهش، کاربرد ترکیب مزوحفره MCM-41 اصلاح شده با N-(۲-آمینو اتیل)-۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان و پیریدین کربالدهید در حذف رنگزاهای بازی بنفش ۱۰ و زرد ۱۳ بررسی شده است. تاثیر عامل هایی مانند مقدار جاذب، زمان تماس،

### مراجع

- [1] Teng, T.T.; Low, L.; Water Treatment and Pollution Prevention: Advances in Research, Chapter: 4, Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents, Springer 65, 2012.
- [2] Lu, G.Q.; Zhao, X.S.; Nanoporous Material, Science and Engineering, London, Imperial College Press, 2004.
- [3] Polarz, S.; Smarsly, B.M., Nanoporous Material, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2(6), 581-612, 2003.
- [4] Renzo, F.Di; Cambon, H.; Dutartre, R.; Micropor. Mater. 10, 283-286, 1997.
- [5] Schwochow, F.; Puppe, L.; Angewandte Chemie. 14, 620-628, 1975.
- [6] Meire, W.E.; Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968.
- [7] Corma, A.; Kan, Q.; Navarro, M.T.; Pérez-Pariente, J.; Rey, F.; Chem. Mater. 9, 2123-2126, 1997.
- [8] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S.; Nature 359, 710-712, 1992.
- [9] Park, S.E.; Sung Kim, D.; Chang, J.S.; Young Kim, W.; Catalysis Today 44, 301-308, 1998.
- [10] Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K.; Microporous and Mesoporous Materials 27, 207-216, 1999.
- [11] Chen, C.Y.; Li, H.X.; Davis, M.E.; Microporous Materials 2, 17-26, 1993.
- [12] Grün, M.; Lauer, I.; Unger, K.K.; Adv. Mater. 9, 254-257, 1997.
- [13] Wang, S.; Wu, D.; Sun, Y.; Zhong, B.; Materials Research Bulletin 36, 1717-1720, 2001.
- [14] Danumah, C.; Vaudreuil, S.; Bonneviot, L.; Bousmina, M.; Giasson, S.; Kaliaguine, S.; Microporous and Mesoporous Materials 44,

- 241-247, 2001.
- [15] Collart, O.; Van Der Voort, P.; Vansant, E.F.; Desplandier, D.; Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; J. Phys. Chem. B. 105, 12771-12777, 2001.
- [16] Chen, F.; Huang, L.; Li, Q.; Chem. Mater. 9, 2685-2686, 1997.
- [17] Longloilert, R.; Chaisuwan, T.; Luengnaruemitchai, A.; Wongkasemjit, S.; J. Sol-Gel. Sci. Technol. 58, 427-435, 2011.
- [18] Huo, Q.; Margolese, D.I.; Stucky, G.D.; Chem. Mater. 8, 1147-1160, 1996.
- [19] Oye, G.; Sjöblom, J.; Stöcker, M.; Adv. Colloid. Interface. Sci. 29, 439-466, 2001.
- [20] Behrens, P.; Glaue, A.; Haggemüller, C.; Schechner, G.; Solid State Ionics 101, 255-260, 1997.
- [21] Lee, C.K.; Liu, S.S.; Juang, L.C.; Wang, C.C.; Lin, K.S.; Lyu, M.D.; Journal of Hazardous Materials, 147, 997-1005, 2007.
- [22] Juang, L.C.; Wang, C.C.; Lee, C.K.; Chemosphere 64, 1920-1928, 2006.
- [23] \*  
زاده، بهمن؛ رحمانیان، رضا؛ مجله‌بدیعی، علی؛ حسن \*  
پژوهش‌های کاربردی در شیمی، شماره 3، 15-22، 1393.
- [24] Rizzi, V.; Prasetyanto, E.A.; Chen, P.; Gubitosa, J.; Fini, P.; Agostiano, A.; Cola, L.D.; Cosma, P.; Journal of Molecular Liquids 273, 435-446, 2019.
- [25] Boumoussa, B.; Hamachar, R.; Morsli, A.; Bengueddach, A.; Arabian Journal of Chemistry 10, S2160-S2169, 2017.
- [26] Shao, Y.; Wang, X.; Kang, Y.; Shu, Y.; Sun, Q.; Li, L.; Journal of Colloid and Interface Science 429, 25-33, 2014.

## Chemical modification on MCM-41 using N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane and pyridine carbaldehyde: Removal Rhodamine B and Yellow 13 from pharmacy and textile wastes

Shabnam Sheshmani<sup>1,\*</sup>, Goldasteh Zarei<sup>2</sup>, Vahid Aliakbari Mamaghani<sup>3</sup>

1. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, College of Basic Sciences, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, College of Basic Sciences, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. M.Sc. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, College of Basic Sciences, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Received: January 2019, Revised: July 2019, Accepted: August 2019

**Abstract:** In this study, chemically modified MCM-41 mesoporous structure was used as adsorbent for removal of Rhodamine B and Yellow 13. In the step stage, chemical modification carried out using N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane and in the next stage with pyridine carbaldehyde. Therefore, surface of MCM-41 mesoporous has amino- and pyridine-groups that its performance as adsorbent has been increased. Removal proficiency was studied with parameters such as sorbent mass, pH, contact time, and temperature. Sorbent mass in 1-8 mg, pH in 2-10, contact time in 10-120 min, temperature in 25-65 °C variable. The results showed that as sorbent mass in 1-6 mg, contact time in 10-90 min, and temperature in 25-65 °C increased, removal of dyes increased in 60-100% in values. Optimal conditions were determined as sorbent mass in 5 mg, contact time in 90 min, temperature in 55 and 65 °C, and pH value in 5 and 8 for Rhodamine B and Yellow 13, respectively. After determination of optimal conditions, its application was investigated on removal of Rhodamine B and Yellow 13 from pharmacy and textile wastes, respectively. The maximum removal values of Rhodamine B and Yellow 13 in wastes using modified MCM-41 were 97.15 and 95.55%, respectively.

**Keywords:** MCM-41, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, Rhodamine B, Yellow 13, Removal