

استفاده از مزوپور سیلیسی ۱۵-SBA عامل دار شده با گروه عاملی آمینی برای حذف انتخابی آنیون ها در محیط آبی

منوچهر بهمنی*، محمد ربانی و رحمان کردجزی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

چکیده: مزوپور سیلیسی ۱۵-SBA به کمک ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) و HCl به نمک ۱۵-SBA-NH₄⁺ تبدیل شد. ساختار ماده سنتز شده به وسیله ی TG ، XRD و FTIR بررسی شد. اثر برخی فاکتورها مانند pH ، غلظت و زمان هم زدن، به منظور بهینه سازی میزان جذب آنیون های مولیبدات و کرومات مورد بررسی قرار گرفت. زمان جذب کمتر از ۵ دقیقه بود. برای بازیابی جاذب از شستشو با نمک NaCl استفاده شد. نتیجه ها نشان دادند که نمونه بازیابی شده تا ۵ بار قدرت جذب خود را حفظ می کند.

واژه های کلیدی: ۱۵-SBA-NH₄⁺; کرومات و مولیبدات؛ ترکیب های مزوپور

مقدمه

۱۵-SBA با سطح سیلانولی از سال ۱۹۹۸ که برای نخستین بار ساخته شد به دلیل ویژگی های بهبود یافته ای همچون قطر مناسب و مقاومت بالا توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱].

مزوپورهای سیلیسی با قطر حفره های بالا با ساختار حفره های هگزاگونالی به نام ۱۵-SBA برای نخستین بار توسط Stucky و همکارانش تهیه شد [۲].

این گونه ترکیب مزوپور با گستره حفره مناسب و نیز به دلیل برتریهای دیگری که نسبت به سایر مزوپورها دارد (مانند مقاومت حرارتی بالا و قطر دیواره ضخیم تر) برای کاربردهایی مانند بستر

آلودگی آب و پسابها به وسیله ی عنصرهای سنگین از قبیل کروم، مولیبدن، آرسنیک و ... اثر نامطلوب بر زندگی و سلامتی انسان دارد. در سالهای اخیر استفاده از ترکیب های مزوپور و همچنین ترکیب های مزوپور عاملدار شده با گروه های عاملی متفاوت راه حل بسیار مناسبی برای برطرف کردن آلودگی فلزهای سنگین از طریق جذب آن ها از آب و پساب صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مزوپورها گروهی از مواد نانوحفره با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر هستند که دارای ویژگی های مناسبی همچون جذب سطحی بالا به دلیل داشتن مساحت سطح بالا هستند. در این میان مزوپور سیلیسی

مدل (Varian Model AA-۲۴۰) به دست می آمد.

تهیه ۱۵-SBA-NH₂

ابتدا از روش Stucky و همکارانش مزوپور SBA-۱۵ سنتز شد سپس به کمک ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، SBA-۱۵ تبدیل به ۱۵-SBA-NH₂ شد. روش تهیه مزوپور SBA-۱۵ با گروه های عاملی آمینی به روش سل-ژل است، برای این منظور از مخلوط APTES و TEOS به نسبت ۱ به ۲۰ برای عامل دار کردن SBA-۱۵ استفاده شد. برای خارج کردن سورفکتانت ۱۲۳-p از حلال اتانول ۷۰ درجه به مدت ۶ ساعت همراه با هم زدن استفاده شد.

تهیه ۱۵-SBA-NH₃⁺

۱۰۰ mg از مشتق آمین SBA-۱۵ در ۱۰۰ ml کلریدریک اسید ۱،۰ M حل شد. تحت این شرایط مشتق آمین SBA-۱۵ به نمک آمونیم کلرید تبدیل شد.

جذب کرومات و مولیبدات توسط ۱۵-SBA-NH₂

۵۰ mg از جاذب ۱۵-SBA-NH₂ را به ۱۰ ml از محلول با غلظت ۱ mM از K₂Cr₂O₇ و Na₂(Mo)O₄ در pH=6 اضافه شد و با حداقل دور همزن به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد.

نتیجه ها و بحث

برای بررسی ساختار جاذب قبل و پس از عاملدار شدن از روش XRD استفاده شد.

از مقایسه الگوهای نمونه سنتز شده و نمونه مرجع [۶] صحت ساختار به اثبات رسید. شکل ۱-ب مربوط به ۱۵-SBA-NH₃⁺ است. مشاهده می شود که بر اثر وارد شدن گروه عاملی NH₃⁺ شدت دو پیک آن در ناحیه ۱،۶ و ۱،۴ نسبت به دو پیک SBA-۱۵ (شکل ۱-الف) کمی افت کند.

مزوپور سیلیسی ۱۵-SBA-NH₃⁺ (عاملدار شده) را نشان می دهد. در طیف FTIR ۱۵-SBA جذب موجود در ۱۰۸۴ cm⁻¹ دیده میشود نشاندهنده نوسان کششی نامتقارن پیوند Si-O-Si

کاتالیستی، حسگرها، جاذب ها و ... مورد توجه قرار گرفته اند [۳و۴]. از آنجا که سطح مزوپورهای سیلیسی دارای گروه های سیلانولی (OH-Si) است، این گروه ها از راه پیوندهای شیمیایی می توانند با گروه های شیمیایی دیگر نظیر NH₂ و NH₃⁺ و ... جایگزین شوند. در این پژوهش از مزوپور SBA-۱۵ به دلیل ویژگی بهبود یافته آن که پیشتر ذکر شد، استفاده شده است. سپس به وسیله ی روش سل-ژل [۵] با استفاده از آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) این مزوپور عاملدار شد (۱۵-SBA-NH₂) و در نهایت " در محیط اسیدی به وسیله ی HCl گروه عاملی NH₂ به NH₃⁺ تبدیل شد. سپس از این مزوپور عاملدار شده جهت حذف فلزهای سنگین Cr و Mo بصورت آنیون های کرومات و مولیبدات از آب آلوده استفاده شد.

بخش تجربی

مواد

۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، نمک کروم و مولیبدن و اسید کلریدریک و سدیم کلرید از شرکت Merck آلمان. سورفکتانت ۱۲۳-P-Pluronic از شرکت Aldrich.

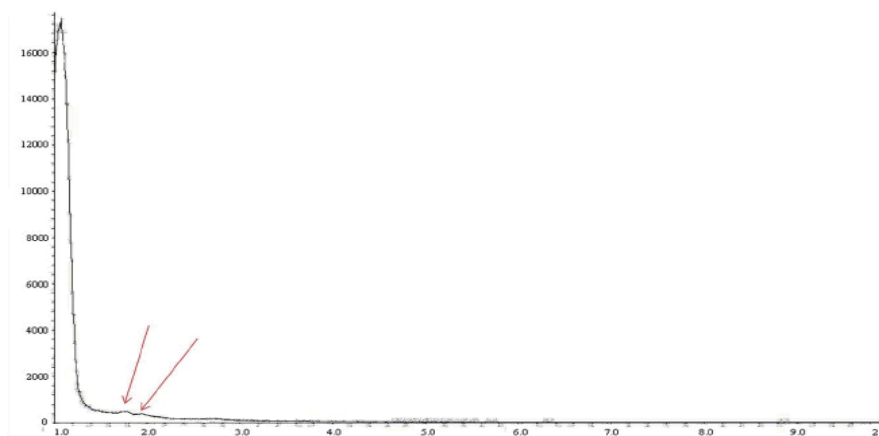
دستگاه ها

- I. طیف XRD نمونه ها با استفاده از دستگاه diffractometer مدل Philips pert به وسیله پرتوافکنی ($\lambda=1/5418 \text{ \AA}$) CuK α در گستره ی بین ($5^\circ - 2\theta = 0/5^\circ$) به دست آمده است.
- II. طیف FTIR با استفاده از دستگاه اسپکرومتر مدل Perkinelmer، GX Spectrum بوسیله قرص KBr به دست آمد.
- III. برای تجزیه TGA دستگاهی با مدل STA1640 استفاده شد. برای این آزمون ۱۰ mg از نمونه در دمای اتاق تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد، سرعت افزایش دما $1^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ بوده که در طی این عمل جریان نیتروژن با سرعت 30 ml/min^{-1} تزریق شد.
- IV. غلظت اولیه و پایانی محلولها با استفاده از جذب اتمی شعله ای

استفاده از مزوپور سیلیسی...

دارد، مربوط به ظاهر شدن پیکی در ناحیه 2900 cm^{-1} است که این جذب در طیف مربوط به SBA-15 وجود ندارد. این پیک مربوط به بازوی آکلیلی (APTES) است [۹]. تفاوت دیگری که در مقایسه این دو طیف آشکار می شود مربوط به جذبی است در ناحیه 960 cm^{-1} در طیف SBA-15 که این جذب در طیف مربوط به 15-SBA-NH_3^+ مشاهده است. اما همان طور که در طیف SBA-15 مشاهده می شود در 940 cm^{-1} جذبی مشاهده شده است. علت وجود این پیک جایگزین نشدن تمام سطح SBA-15 با گروه عاملی NH_3^+ است. افزون بر اینها وجود پیکی در نزدیکی 1619 cm^{-1} در طیف مربوط به 15-SBA-NH_3^+ نشانگر عاملدار شدن موفق مزوپور سیلیسی SBA-15 است [۹].

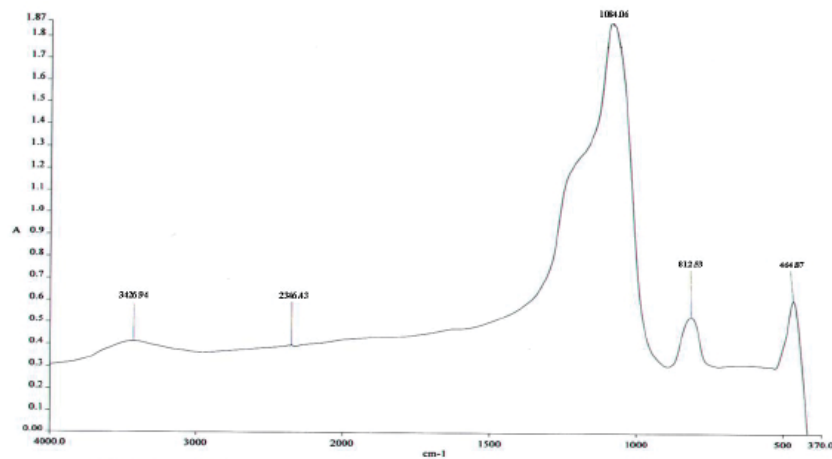
است و همینطور جذبی که در ناحیه 813 cm^{-1} و 465 cm^{-1} دیده می شود هر دو نشان دهنده نوسان کششی متقارن پیوند Si-O-Si هستند. علاوه بر این جذب مهمی در ناحیه مادون قرمز SBA-15 در 959 cm^{-1} مشاهده می شود که نشان دهنده وجود گروه های سیلانولی (OH-Si) سطحی در مزوپور سیلیسی SBA-15 است. در شکل ۲-الف این جذب با جذب 1084 cm^{-1} همپوشانی دارد. در گستره $3200\text{--}3800$ پیک پهن جذبی که نشانگر ارتعاش کششی OH است، مشاهده میشود که مربوط به آبی است که جذب سطحی شده است (۸۷). این گروه های سیلانولی همان گروه های جایگزین شونده با گروه عاملی NH_3^+ هستند. تفاوتی که بین طیف های زیر قرمز نمونه های 15-SBA-NH_3^+ و SBA-15 وجود



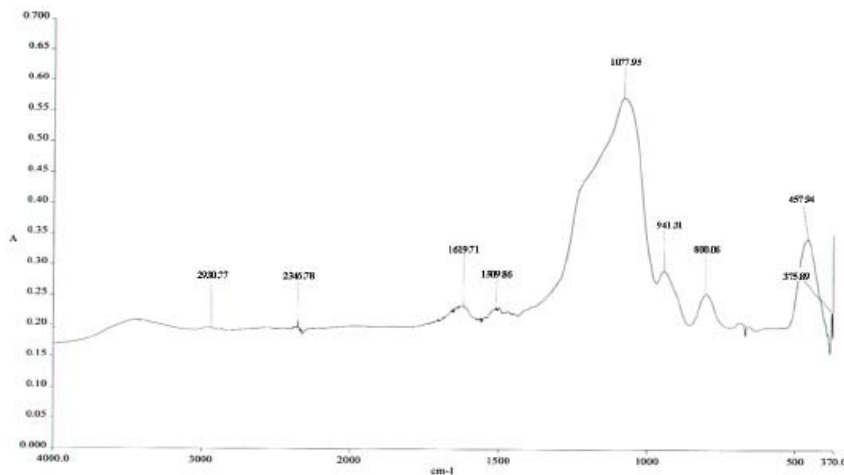
شکل ۲ طیف XRD مربوط به 15-SBA-NH_3^+

که این کاهش وزن در این گستره دمایی مربوط به شکسته شدن و از بین رفتن گروه عاملی استخلاف شده است [۱۰] تفاوت مهمی که بین نمودار کاهش وزن SBA-۱۵ و NH_4^+ -SBA-۱۵ وجود دارد، این است که کاهش وزن برای NH_4^+ -SBA-۱۵ در حدود ۲۷ درصد ولی برای نمونه SBA-۱۵ در حدود ۱۸ درصد است. این مقدار اختلاف نشان دهنده این است که درصد ترکیب های آلی موجود در مزوپور عاملدار شده بیشتر از مزوپور SBA-۱۵ است.

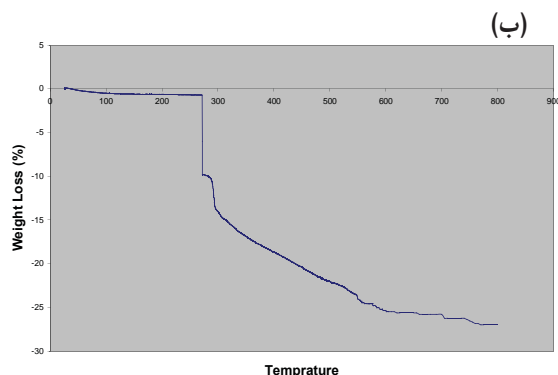
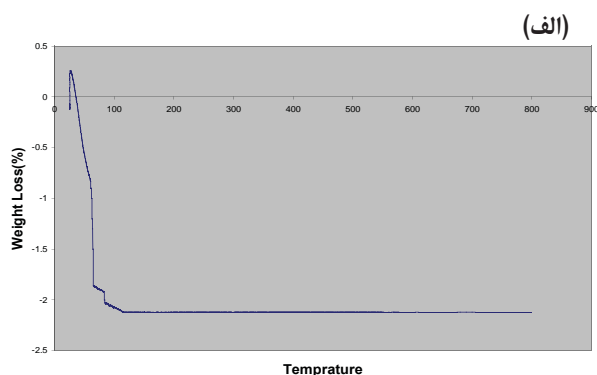
شکل ۳ نمودار TGA مربوط به مزوپور سیلیسی SBA-۱۵ و NH_4^+ -SBA-۱۵ است. در نمودار کاهش وزن مربوط به مزوپور سیلیسی SBA-۱۵ مشاهده می شود که کاهش وزن کمی در حدود ۲/۲ درصد بین دمای اتاق و ۱۲۰ درجه سانتیگراد رخ می دهد که این کاهش وزن مربوط به تبخیر آبی است که به صورت فیزیکی به وسیله ی SBA-۱۵ جذب شده است، اما برای NH_4^+ -SBA-۱۵ نمودار کاهش وزن بر حسب دما کاهش وزن شدیدی در دمای بین ۲۷۰ و ۷۶۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد



شکل (۲ الف) طیف های FT-IR مربوط به SBA-۱۵



شکل (۲ ب) NH_4^+ -SBA-۱۵



شکل ۳ نمودارهای TGA مربوط به (الف) جاذب SBA-15 و (ب) NH_4^+ -SBA-15

بررسی اثر میزان غلظت آنیون

این بررسی برای غلظت‌های ۱، ۲، ۴، ۶ از هر دو آنیون انجام شد، همان طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود با افزایش میزان غلظت آنیون‌ها میزان جذب آنها به وسیله ی جاذب کاهش می‌یابد. و این به دلیل آن است که هرچه غلظت افزایش می‌یابد، سطح جاذب به حالت اشباع نزدیکتر می‌شود و یا در واقع به حالت تعادل نزدیکتر می‌شویم سپس بازده جذب کاهش می‌یابد (جدول ۱).

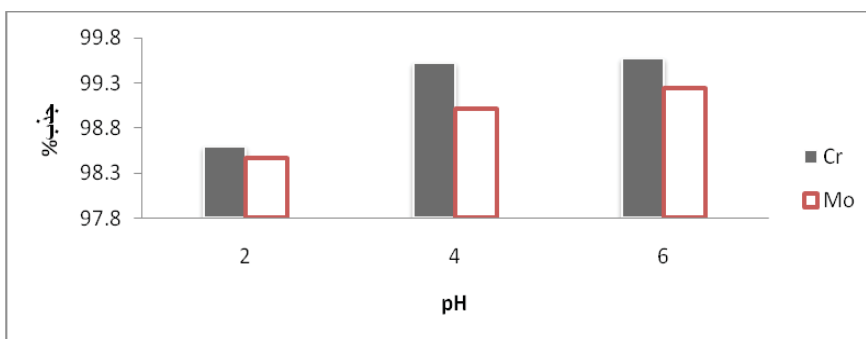
بررسی اثر اختلاط

اثر اختلاط در $\text{pH}=6$ و دمای اتاق در زمانهای اختلاط ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ دقیقه برای غلظت ۴ mM کرومات و ۶ mM مولیبدات بررسی شد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود بیشترین میزان جذب آنیونها به وسیله ی جاذب در همان دقیقه

بررسی جذب کرومات و مولیبدات روی جاذب

بررسی اثر pH روی کارایی جاذب

در این سری از آزمایش‌ها جذب آنیون فلزهای سنگین کروم و مولیبدن به صورت کرومات و مولیبدات به وسیله ی NH_4^+ -SBA-15 در محلول آبی با غلظت ۱، ۲، ۴ و ۶ در pH های ۱، ۲، ۴، ۶ و ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت، علت اینکه آزمایش در pH های قلیایی انجام نشد این است که در محیط قلیایی گروه OH^- رقیب آنیون حاوی فلزهای مورد بررسی شده و بخشهای فعال ۱۵ NH_4^+ -SBA-15 را اشغال می‌کند، همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش pH درصد جذب آنیونهای سنگین به وسیله ی جاذب با شیب ملایم افزایش مییابد بیشترین مقدار جذب مربوط به $\text{pH}=6$ است.



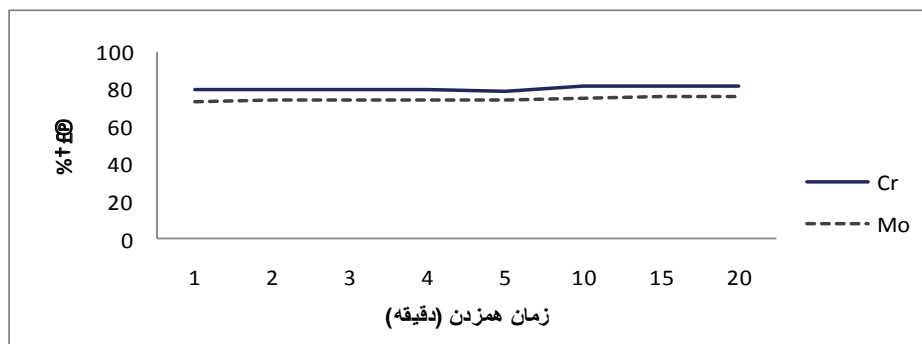
شکل ۴ اثر pH بر مقدار جذب

بازیابی جاذب
جدول ۲ نشان می دهد که پس از ۵ مرحله بازیابی جاذب ۱۵-SBA- NH_3^+ در حدود ۵۰ از آنیون کرومات و مولیبدات از محلول آبی جذب شده است که این نشان دهنده ی بازیابی به نسبت خوب این جاذب است که می تواند به دفعات برای جذب آنیونها و واجذب آن ها به کار گرفته شود.

های نخست صورت می گیرد، برای مثال برای آنیون کرومات در ۴ دقیقه نخست ۸۰ درصدو برای آنیون مولیبدات در ۲ دقیقه نخست ۷۴ درصد جذب صورت گرفته است، که نشان دهنده ی سرعت جذب بالای جاذب است که این دلیل دیگری برای مناسب بودن جاذب ۱۵-SBA- NH_3^+ است.

جدول ۱ میزان جذب آنیونهای کرومات و مولیبدات به وسیله ی جاذب ۱۵-SBA- NH_3^+ در غلظت های متفاوت

فلز مورد بررسی	غلظت اولیه (L/mmol)	غلظت نهایی (L/mmol)	درصد جذب	ضریب جذب جاذب (g/mmol)
Cr	۱	۰,۰۲۲	۹۷,۷۴	۰,۱۹۵
Mo	۱	۰,۰۳۱	۹۶,۸۰	۰,۱۹۳
Cr	۲	۰,۰۶۱	۹۶,۹۳	۰,۳۸۷
Mo	۲	۰,۰۷۳	۹۶,۳۰	۰,۳۸۵
Cr	۴	۰,۱۴۰	۷۹,۰۰	۰,۶۳۲
Mo	۴	۰,۱۵۷	۹۶,۰۰	۰,۷۶۸
Cr	۶	۲,۵۴۷	۵۷,۵۳	۰,۶۹۰
Mo	۶	۱,۳۱۵	۷۸,۰۰	۰,۹۳۷



شکل ۵: اثر زمان هم زدن بر مقدار جذب

مراجع

- [6] Shah.p., V.Ramaswamy, A., Lazar,K.,2004,vol.s.&, No.237,PP.398-404.
- [7] Zhao,L., Jiaguo,y.,2006, Vol.s.&.304 PP.84-91.
- [8] Taewook, K., younggeun, P., Kyungnee, C., Jeong, S., Jongheopy, 2004, Vol.s.&, No.14,PP.1043-1049.
- [9] Hong,y., Ran,X.,Xiaoming., Fengting,L.,G angtao,10,2007,journal hazardous materials.
- [10] Bois,L.,Rohhomme,A.,Ribes,A.,pais,B Raffin,G., Tessier,F.,2003, Vol.s.&,No.221,PP 221-230.
- [1] Beck,J.s.,Vartali,J.C.,Roth,N.J,1992, J.AM chem.Soc.,?Vol.S &, No.114,pp.10834-1010843
- [2] Zhao, D.,Feng,J.,Huo,Q.,Melosh,N.,Fredri kson,G.,Chemelka,B.,Stucky,G.D.,1998,Tr block vol.s.&, No.279,pp.548-552.
- [3] Lam, F.K., yeung, K.L., Mckag, G.,2007, Vol.s.& , No.100,PP.191-201.
- [4] Hattori, T.,Ebigase, T., inaki, satsama, A., 2000, Vol.s.&, No.129,PP.837-844.
- [5] Mariachong, A.s. Zhao, X.s. , 2004, Vol.s.&, No.237, PP.398-404.

Use of functionalized mesoporous silica with (-NH₃⁺) for removal of anionic heavy metal ions.

M.Bahmaei, M.Rabbani and R.Kordjazi

Islamic Azad University Department of Chemistry North Tehran Branch.

Abstract: SBA-15 was converted to NH₃⁺-SBA-15 using APTES. Its structure was confirmed by XRD, TG and FTIR. Several factors, such as PH, concentration, and time were optimized in terms of maximum adsorption of Cr₂O₇²⁻ and MoO₄²⁻. This adsorbent has high tendency for adsorption of these anions for the absorption time less than 5 minutes. NaCl solution was used for regeneration of the adsorbent. Adsorption ability was maintained after 5 cycle's regeneration.

Keywords: Mesoporous, NH₃⁺-SBA-15, Cr₂O₇²⁻ & MoO₄²⁻.