

## اصلاح شیمیایی در ساختار MCM-41 با {۳-۲-آمینواتیل آمینو} پروپیل تری-

## متوکسی سیلان: حذف رودامین B و زرد ۱۳ از پساب دو کارخانه داروسازی و نساجی

گلدسته زارعی\*، شبنم ششمانی، مصطفی فضاله

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) - شهرری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۳۰ تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۰/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۱۵

## چکیده

این مطالعه با هدف امکان سنجی استفاده از مزو حفره MCM-41 اصلاح شده با {۳-۲-آمینواتیل آمینو} پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان جاذب در حذف رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ انجام شده است. کارایی جاذب در حذف رنگزاهای قلیایی با بررسی متغیرهایی نظیر دز جاذب،  $pH$ ، زمان تماس و دمای محلول در میزان حذف مطالعه شد. نتایج نشان داد که با افزایش دز جاذب از ۱ به ۶ میلی گرم، زمان تماس از ۱۰ تا ۶۰ دقیقه و دما از ۲۵ تا ۶۵ °C میزان جذب از ۶۰ تا ۱۰۰٪ افزایش یافته است. همچنین شرایط بهینه حذف رنگزاهای قلیایی با ازای ۶ میلی گرم جاذب، زمان ۶۰ دقیقه، دمای ۶۵ °C  $pH$  برابر با ۴ برای حذف رودامین B و  $pH$  برابر با ۸ برای حذف زرد ۱۳ تعیین شد. پس از تعیین شرایط بهینه، حذف رنگزاهای رودامین B و زرد ۱۳ مربوط به پساب دو کارخانه داروسازی و نساجی بررسی شد. بیشینه میزان درصد حذف رودامین B و زرد ۱۳ در پساب با استفاده از جاذب MCM-41 اصلاح شده به ترتیب ۹۷/۶۳ و ۹۶/۱۱٪ به دست آمد.

کلمات کلیدی: MCM-41، مزو حفره، {۳-۲-آمینواتیل آمینو} پروپیل تری متوکسی سیلان، رودامین B، زرد ۱۳، حذف رنگزاهای جاذب سطحی.

## ۱- مقدمه

رنگزاهای قلیایی یکی از زیانبارترین آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی می‌باشند. روش‌های گوناگونی برای حذف آن‌ها به کار گرفته شده است که می‌توان به سه گروه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم‌بندی کرد. در روش‌های فیزیکی از جذب سطحی، فیلتراسیون غشایی، امواج التراسونیک و تبادل یونی استفاده می‌شود. روش‌های شیمیایی با استفاده از الکترولیز، انعقاد، اکسیداسیون متعارف و پیشرفته انجام می‌شود. روش‌های بیولوژیکی مبتنی بر استفاده از قارچ، جلبک و باکتری است [۱]. در سال‌های اخیر پژوهش‌های قابل توجهی برای تهیه انواع الک‌های مولکولی انجام شده است. الک‌های مولکولی، ترکیب‌هایی حفره‌دار با قطر حفره در گستره ۲۰ تا ۵۰۰ Å هستند که نخستین بار توسط محققان شرکت موبیل و با استفاده از قالب‌های کریستال مایع تهیه شده‌اند [۲]. در سال ۱۹۹۲، الک‌های مولکولی مزو حفره سیلیکایی با عنوان M41S با استفاده از مواد فعال سطحی با زنجیره‌های طولانی به دست آمدند [۳، ۴]. برای تهیه این ترکیبات به منبع سیلیکاتی، آلومینایی و یا آلومینوسیلیکاتی، ماده فعال سطحی مانند هگزادسیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) به عنوان قالب و حلال نیاز است. برحسب شرایط

آزمایشگاهی نظیر دما، اسیدیته و زمان واکنش، محصول‌های متنوعی به وجود می‌آید. این ترکیبات در اشکال گوناگون به صورت هگزاگونالی (MCM-41) [۵-۱۰]، مکعبی (MCM-48) [۱۱-۱۵] و یا لایه‌ای (MCM-50) [۱۶-۱۸] و با قطر حفره در حدود ۲ تا ۵۰ نانومتر به دست آمده‌اند. یکی از مهم‌ترین و متداول‌ترین الک‌های مولکولی این دسته ترکیب MCM-41 است که یک ترکیب مزو حفره سیلیکایی با حفره‌هایی در اندازه ۲ تا ۱۰ نانومتر می‌باشد. در تهیه این ماده، مولکول‌های مواد فعال سطحی در غلظت بحرانی به شکلی مرتب می‌شوند که ساختار منظم شش گوشه‌ای تشکیل می‌دهند. پس از اضافه کردن منبع سیلیکا در محیط اسیدی یا بازی، آبکافت مولکول‌ها انجام شده و مولکول‌های تتراهیدروکسی سیلان ایجاد می‌شود. این مولکول‌ها به طور فیزیکی روی سطح خارجی قالب مواد فعال سطحی جذب می‌شوند. گروه‌های OH واکنش تراکمی انجام می‌دهند و بدین ترتیب پیوندهای Si-O-Si اطراف قالب مواد فعال سطحی و هم در طول آن تشکیل می‌شوند. تعدادی از گروه‌های OH وارد واکنش تراکمی نمی‌شوند، بنابراین، به طور آزاد روی اتم‌های Si در داخل یا خارج از استوانه باقی می‌مانند. پس از تکلیس، قالب مواد فعال سطحی که یک ترکیب آلی است از بین رفته و گروه‌های OH متصل به آن نیز آزاد می‌شود. اندازه حفرات MCM-41 با توجه به نوع ماده فعال سطحی از ۲۰ تا ۱۰۰ Å تغییر می‌کند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که با تغییر نوع ماده فعال سطحی و طول زنجیر آن، نوع منبع سیلیکا، مدت زمان واکنش، pH و دمای محیط واکنش می‌توان مزو حفره‌های مختلف نظیر SBA-MCM و HMS-FSM-CMK با اشکال، ساختارها و اندازه حفرات متفاوت تولید نمود.

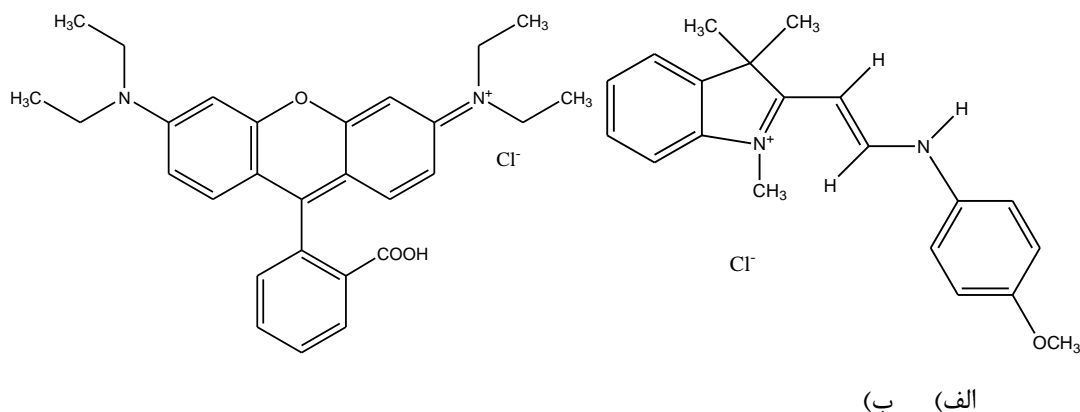
در طی سال‌های اخیر، جذب رنگدانه‌های اسیدی و بازی متعددی با استفاده از ترکیبات زئولیت و نانو اکسید فلزات و مزو حفره MCM-41 مطالعه شده است [۱۹-۲۲]. برای مثال، می‌توان به جذب رنگدانه‌های قلیایی نظیر رودامین B (RB)<sup>۱</sup>، بنفش بلوری (CV)<sup>۲</sup>، سبز متیلین (MG)<sup>۳</sup>، سبز بازی ۵ (BG5)<sup>۴</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 برخی از آن‌ها توسط لی<sup>۸</sup> و جوانگ<sup>۹</sup> بررسی شد [۲۳، ۲۴]. تحقیقات نشان داد که اصلاح و بهبود شیمیایی ترکیبات مزو حفره، راندمان جذب را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. به طور مثال، بارگذاری MCM-41 با استفاده از فلزات اصلی و واسطه نظیر آلومینیوم، منگنز و نیکل انجام شد. سپس جذب رنگدانه‌های زرد و آبی متیلین با استفاده از جاذب‌های Al-MCM-41، Mn-MCM-41، Ni-MCM-41 و NiO-MCM-41 انجام

<sup>۱</sup>rhodamine B (RB)<sup>۲</sup>crystal violet (CV)<sup>۳</sup>methylene green (MG)<sup>۴</sup>basic green 5 (BG5)<sup>۵</sup>basic violet 10 (BV10)<sup>۶</sup>acid red 1 (AR1)<sup>۷</sup>erioglaucine (EG)<sup>۸</sup>lee<sup>۹</sup>juang

شد [۲۵-۲۸]. همچنین در پژوهشی که توسط هو<sup>۱۰</sup> و همکارانش انجام شد، اصلاح شیمیایی MCM-41 با استفاده از گروه‌های عاملی آمین و کربوکسیلیک اسید انجام گرفت. این ترکیب جاذب مفیدی برای جذب رنگدانه‌های آبی اسیدی<sup>۱۱</sup> و آبی-متیلن<sup>۱۲</sup> (MB) است [۲۹]. در سال ۲۰۰۹ رفتار جذب چهار رنگدانه آنیونی متیل اورانژ (MO)<sup>۱۳</sup>، اورانژ IV (OIV)<sup>۱۴</sup>، قرمز برلیان X-3B<sup>۱۵</sup> و فوشین اسیدی (AF)<sup>۱۶</sup> با استفاده از MCM-41 اصلاح شده با آمونیوم بررسی شد [۳۰]. در سال ۲۰۱۶ موودلی<sup>۱۷</sup> و همکارش اصلاح شیمیایی MCM-41 با سیتریک اسید را به عنوان جاذب مناسب برای جذب رنگدانه‌های کاتیونی نظیر آبی‌متیلن (MB)، سبزمالاشیت (MG)<sup>۱۸</sup> و سبزبرلیان (BG)<sup>۱۹</sup> معرفی کردند [۳۱]. اصلاح شیمیایی MCM-41 با سوکسینامیک اسید در سال ۲۰۱۶ انجام شد. با استفاده از این ترکیب جذب رودامین 6G (R6G)<sup>۲۰</sup>، آبی‌متیلن (MB) و زرد متانیل (MY)<sup>۲۱</sup> بررسی شد [۳۲]. در سال ۲۰۱۷ اصلاح شیمیایی MCM-41 مغناطیسی طی سه مرحله با (۳-آمینوپروپیل) تری اتوکسی سیلان (APTES)، پلی (گلایسیدیل متاکریلات) (pGMA) و تریس (۲-آمینواتیل) آمین (TAEA) توسط یاکوپ آریکا<sup>۲۲</sup> و همکارانش انجام شد. آنگاه جذب رنگدانه‌های آبی مستقیم ۶ (DB6)<sup>۲۳</sup> و سیاه‌مستقیم ۳۸ (DB38)<sup>۲۴</sup> مطالعه شد [۳۳]. بدین ترتیب می‌توان هیبریدهای معدنی- آلی با خواص بهبود یافته تهیه نمود. ترکیبات اصلاح شده در فرایندهای کاتالیستی [۳۴-۳۶]، جداسازی و استخراج [۳۷، ۳۸]، سیستم‌های دارورسان، علوم زیستی و زیست محیطی [۳۹ - ۴۱] مورد استفاده قرار می‌گیرند.

رودامین B با فرمول شیمیایی  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  رنگ سنتزی است که در دسته رنگ‌های زانتن قرار می‌گیرد. رودامین B یک پودر بنفش مایل به قرمز با نقطه ذوب  $211-210^{\circ}C$  است و به خوبی در آب حل می‌شود. این رنگ خاصیت فلوروسانس کندگی خوبی دارد و در صنعت نساجی، چرم سازی و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. رنگزای قلیایی زرد ۱۳ با فرمول مولکولی  $C_{20}H_{23}ClN_2O$  از رنگ‌های پر کاربرد در صنعت نساجی است. مقاومت این رنگ در برابر حرارت  $160^{\circ}C$  است [۴۲]. ساختار شیمیایی این رنگ‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

<sup>10</sup>ho<sup>11</sup>acid blue 25<sup>12</sup>methylene blue (MB)<sup>13</sup>methyl orange<sup>14</sup>orange IV<sup>15</sup>brilliant red X-3B<sup>16</sup>acid fuchsine (AF)<sup>17</sup>moodley<sup>18</sup>malachite green (MG)<sup>19</sup>brilliant green (BG)<sup>20</sup>rhodamine 6G<sup>21</sup>metanil yellow<sup>22</sup>yakup arica<sup>23</sup>direct blue 6<sup>24</sup>direct black 38



شکل ۱ ساختار شیمیایی رنگزاهای الف) رودامین B (ب) زرد ۱۳

در این تحقیق پس از تهیه مزوحفره MCM-41، اصلاح شیمیایی آن با ترکیب {۳-۲-آمینواتیل آمینو} پروپیل تری متوکسی-سیلان انجام شد. لازم به ذکر است که این ترکیب اصلاح شده از MCM-41 تاکنون برای حذف رنگزاهای قلیایی مورد استفاده قرار نگرفته است. بنابراین، حذف رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ با استفاده از این ترکیب مورد مطالعه قرار گرفت و پس از تعیین شرایط بهینه، حذف این رنگزاهای قلیایی موجود در پساب دو کارخانه داروسازی و نساجی بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: اتیل آمین،  $(\text{CH}_2\text{NH}_2)$ ، درجه خلوص ۹۹٪، شرکت Loba Chemie، تترا اتیل اورتو سیلیکات،  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ ، درجه خلوص ۹۹٪، شرکت Loba Chemie، سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برماید،  $(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})$ ،  $(\text{CTAB})$ ، درجه خلوص ۹۹٪، شرکت Chem-Lab NV، هیدروکلریک اسید،  $(\text{HCl})$ ، درجه خلوص ۳۷٪، شرکت Chem-Lab NV، اتانول،  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ، درجه خلوص ۹۹/۵٪، شرکت MERCK، متانول،  $(\text{CH}_3\text{OH})$ ، درجه خلوص ۹۹/۵٪، شرکت MERCK، {۳-۲-آمینواتیل آمینو} پروپیل تری متوکسی سیلان،  $(\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si})$ ، درجه خلوص ۸۰٪، شرکت SIGMA-ALDRICH، تولوئن،  $(\text{C}_7\text{H}_8)$ ، درجه خلوص ۹۹/۵٪، شرکت Chem-Lab NV، سدیم،  $(\text{Na})$ ، برای آب گیری، گاز نیتروژن،  $(\text{N}_2)$ ، دی کلرومتان،  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ، درجه خلوص ۹۹/۹٪، شرکت ROMILLTD، رودامین B،  $(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3)$ ، درجه خلوص ۹۹٪، شرکت MERCK، زرد ۱۳،  $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O})$ ، درجه خلوص ۹۰٪، شرکت Bezema، دی اتیل اتر،  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ ، درجه خلوص ۹۹/۵٪، شرکت Chem-Lab NV، دستگاهها و تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم مدل Sartorius pH، متر مدل Sartorius، سانتریفوژ مدل Universal 320 Hettich، آون خلا مدل Memmert، آون معمولی مدل Memmert، Shaker مدل Heidolph، گرم کن و همزن مغناطیسی مدل Heidolph، طیف سنجی مادون قرمز (IR) مدل

Tensor 27 Bruker با استفاده از قرص KBr، پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW 1800 Diffractometer.

BET مدل Beisor PMini / Microtrac Bel Corp و اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل Cary Bio 100 Varian.

## ۲-۲- تهیه مزو حفره MCM-41

اتیل آمین (۲/۲۷ گرم) در آب مقطر (۴۲ میلی لیتر) حل شد و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس سورفاکتانت CTAB (۱/۷۴ گرم) کم کم و همراه با همزدن به محلول اضافه شد. مخلوط حداقل به مدت ۳۰ دقیقه دیگر همزده شد تا به طور کامل شفاف شود. آنگاه تترائیل ارتو سیلیکات (۲/۰۸ گرم) به صورت قطره قطره و همراه با همزدن افزوده شد. در این مرحله pH محلول حدود ۱۲ است. سپس با افزودن قطره قطره هیدروکلریک اسید، pH محلول به ۸/۵ رسانده شد. بدین ترتیب سوسپانسیونی سفید رنگ به دست آمد. در ادامه، سوسپانسیون سفید رنگ به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد تا ژل یکنواخت و همگن حاصل شود. محلول به دست آمده سانتریفوژ و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. سپس در آون در دمای ۴۵ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. این نمونه در کوره با برنامه دمایی افزایش ۲ °C در هر دقیقه به دمای ۵۵۰ °C رسانده شد. سپس به مدت ۵ ساعت در این دما قرار گرفت تا سورفاکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برماید تجزیه و از ساختار خارج شود.

## ۲-۳- اصلاح شیمیایی ترکیب MCM-41 با {۲-۳- آمینو اتیل آمینو} پروپیل تری متوکسی سیلان

اصلاح شیمیایی در مزو حفره MCM-41 با استفاده از {۲-۳- آمینو اتیل آمینو} پروپیل تری متوکسی سیلان انجام شد. برای این منظور، مزو حفره MCM-41 کلسینه شده (۰/۵ گرم) به بالن ته گرد منتقل شد و به آن تولوئن (۳۰ میلی لیتر) و {۳-۲- آمینو اتیل آمینو} پروپیل تری متوکسی سیلان (۰/۷ میلی لیتر) افزوده شد. لازم به ذکر است که قبل از انجام واکنش تولوئن در مجاورت سدیم خشک شد و سپس برای واکنش مورد استفاده قرار گرفت. این مخلوط در دمای ۸۰ تا ۹۰ °C به مدت ۸ ساعت تحت اتمسفر گاز نیتروژن بازروانی شد. محصول حاصل MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> سانتریفوژ شد و ۳ بار با دی کلرومتان و دی اتیل اتر شستشو داده شد. آنگاه در آون خلا در دمای ۴۵ °C خشک شد. شناسایی این نمونه‌ها با استفاده از روش IR و تعیین ویژگی ساختاری آن‌ها با روش XRD انجام گرفت. ویژگی‌های فیزیکی جاذب با استفاده از روش BET بررسی شد.

## ۲-۴- مطالعات آزمایشگاهی جذب رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ روی جاذب

تحقیق آزمایشگاهی جذب رنگزاهای قلیایی از محلول آبی در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. محلول‌های آبی رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ به غلظت ۱ ppm در آب دوبار تقطیر تهیه شدند. لازم به ذکر است که مقدار pH رودامین B، ۳ تا ۴ و زرد ۱۳، ۶ تا ۷ است. آزمایشات جذب رنگزاهای قلیایی با افزودن جاذب MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> در ۱۰ میلی لیتر از محلول آبی رنگزاهای قلیایی انجام شد. برای تنظیم pH از محلول‌های رقیق NaOH و HCl استفاده شد. برای جداسازی فاز جامد

و محلول، دستگاه سانتیفریوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه به کار گرفته شد. تعیین مقدار رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ در محلول اولیه رنگزا و محلول باقی مانده پس از جذب به ترتیب در طول موجهای ۵۵۳ و ۴۱۱ nm با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد. درصد حذف رنگزا به وسیله جاذب با استفاده از رابطه  $R = \Delta C \times 100 / C_0$  حاصل می شود که در آن R درصد حذف رنگزا و  $\Delta C$  تفاوت مقدار رنگزا در محلول اولیه و محلول باقی مانده پس از جذب رنگزا و  $C_0$  مقدار رنگزا در محلول اولیه است.

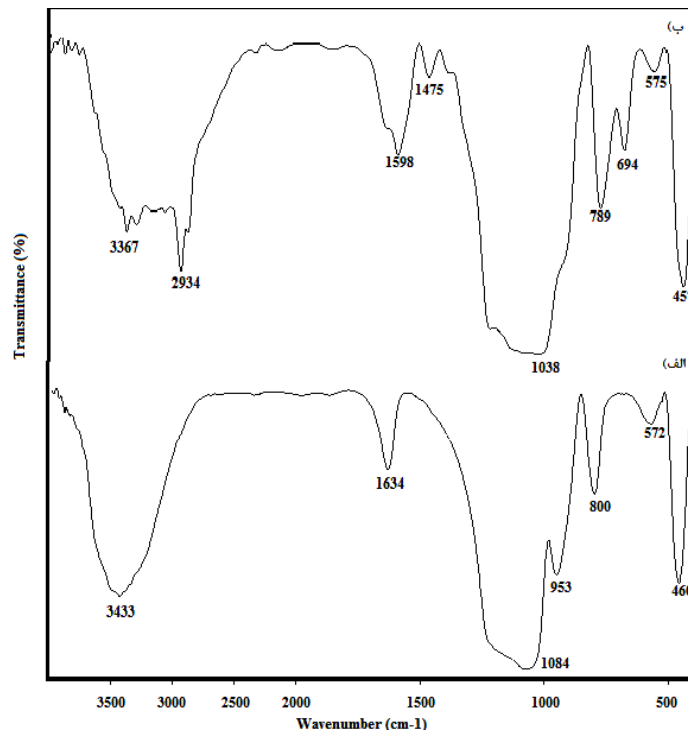
اثر پارامترهایی نظیر دز جاذب، pH، زمان و دما بر میزان جذب رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر دز جاذب، به محلول حاوی رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ (۱ ppm، ۱۰ میلی لیتر)، مقدار ۱ تا ۸ میلی گرم جاذب MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> اضافه شد و به مدت یک ساعت به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. سپس با استفاده از سانتیفریوژ جاذب از محلول جدا و جذب رنگزاهای باقی مانده به وسیله اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد. برای تعیین pH مناسب، pH های اسیدی و بازی در محدوده ۳ تا ۹ در حذف رنگ بررسی شدند. به محلول رنگزا (۱ ppm، ۱۰ میلی لیتر)، جاذب (۶ میلی گرم) اضافه و به مدت یک ساعت به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. سپس جذب محلول های سانتیفریوژ شده خوانده شد. در بررسی اثر زمان در میزان جذب، به محلول رنگزا (۱ ppm، ۱۰ میلی لیتر)، جاذب (۶ میلی گرم) اضافه شد و بعد از گذشت ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، نمونه برداری شد. آنگاه جذب محلول ها به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر ثبت شد. به منظور بررسی اثر دما، به محلول حاوی رنگزاهای رودامین B و زرد ۱۳ (۱ ppm، ۱۰ میلی لیتر)، جاذب (۶ میلی گرم) افزوده شد و به مدت یک ساعت در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ °C همزده شد. نمونه ها سانتیفریوژ شدند و جذب محلول ها خوانده شد. به منظور بازیابی جاذب و رنگزا، به نمونه جامد به دست آمده از سانتیفریوژ که حاوی جاذب و رنگزا می باشد، ۲۵ میلی لیتر محلول ۱ مولار HCl افزوده شد. شستشو به طور کامل انجام شد. آنگاه مقدار رنگزای بازیافتی با ثبت جذب آن در دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین شد.

پس از تعیین شرایط بهینه، حذف رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ از نمونه های حقیقی مربوط به پساب دو کارخانه داروسازی و نساجی به وسیله جاذب MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> بررسی شد. برای این منظور، به نمونه حقیقی (۱۰ میلی لیتر)، جاذب (۶ میلی گرم) افزوده شد. آنگاه در دمای ۶۵ °C و به مدت یک ساعت همزده شد. سپس جذب رنگزاهای رودامین B و زرد ۱۳ به ترتیب در pH برابر با ۴ و ۸ بررسی شد. پس از سانتیفریوژ، جذب محلول باقی مانده ثبت شد. بدین ترتیب درصد حذف رنگزا به دست آمد.

## ۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی و بررسی مشخصات ساختاری ترکیب‌های MCM-41 و MCM-41-NH-NH<sub>2</sub>

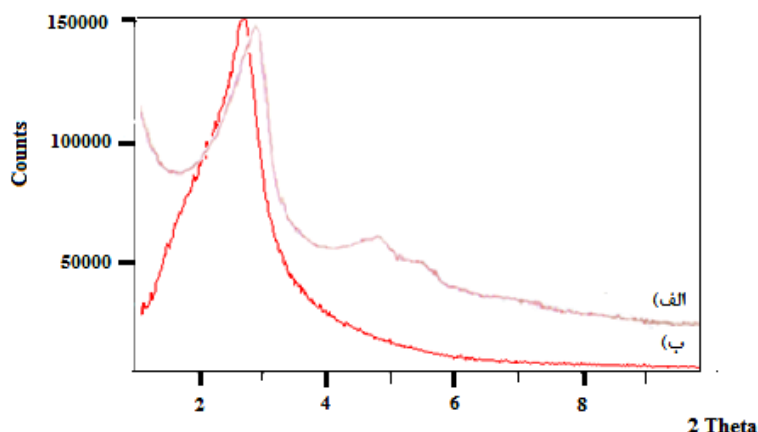
روش طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در یک ترکیب به کار می‌رود. طیف‌های FT-IR ترکیب MCM-41 و MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> در گستره ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> به ترتیب در شکل ۲(الف) و ۲(ب) نشان داده شده است. ارتعاشات مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در ناحیه ۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O در ناحیه ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده است. ارتعاشات خمشی پیوندهای Si-O-Si نیز در ناحیه ۴۰۰ تا ۵۰۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است که چند شاخه شدن پیک در ناحیه ۲۹۰۰ تا ۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup> در شکل ۲(ب) را می‌توان به ارتعاشات کششی گروه CH<sub>2</sub> الیفاتیک و تثبیت گروه عاملی روی ساختار MCM-41 نسبت داد [۴۳ - ۴۶].



شکل ۲ طیف FT-IR در گستره زیرقرمز میانی ترکیب‌های (الف) MCM-41، (ب) MCM-41NH-NH<sub>2</sub>

طرح پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های MCM-41 و MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> در شکل ۳ نشان داده شده است. نمونه MCM-41 کلسینه شده پیک‌های ساختار سیلیکای مزوحفره با تقارن هگزاگونال را نشان می‌دهد. در پراش پرتو ایکس (XRD) آن چهار پیک در ناحیه‌های ۲/۸۵۲۵، ۴/۷۸۶۴، ۵/۴۵۷۵ و ۷/۰۱۴۷ به وضوح دیده می‌شود (شکل ۳ الف). یک پیک که از شدت بالایی برخوردار است، در  $2\theta$  پایین ظاهر شده است و به بازتابش (۱۰۰) اختصاص دارد. سه پیک دیگر که شدت کمتری دارند در  $2\theta$  بالاتر دیده می‌شوند و به بازتابش‌های (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۰) اختصاص دارند. مقدار  $d$  در بازتابش

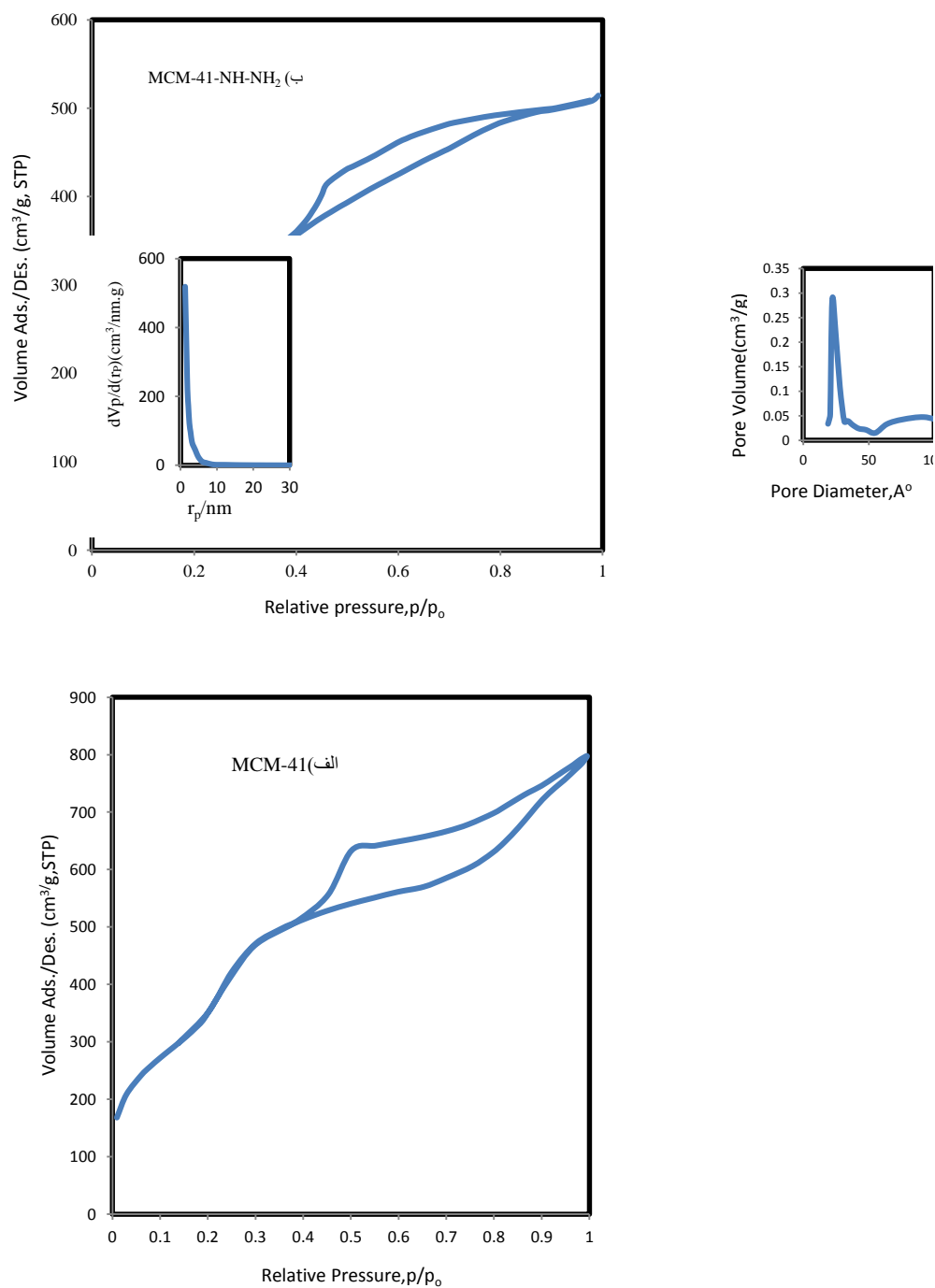
(۱۰۰) برابر با  $31/62 \text{ \AA}$  است که مطابق آن پارامتر شبکه  $a_0 = (2d_{100}/\sqrt{3})$  برابر با  $35/74 \text{ \AA}$  می باشد. پراش پرتو ایکس نمونه MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> پیک‌های ساختار سیلیکای مزوحفره با تقارن هگزاگونال را نشان می دهد. اما بازتابش (۱۰۰) این نمونه در  $2\theta$  برابر با  $2/72^\circ$  دیده می شود که از شدت کمتری نسبت به MCM-41 برخوردار است. سایر بازتابش‌ها به علت شدت پایین مشاهده نشده است. مقدار  $d$  در بازتابش (۱۰۰)، نمونه MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> برابر با  $32/41 \text{ \AA}$  است که مطابق آن پارامتر شبکه  $a_0 = (2d_{100}/\sqrt{3})$  برابر با  $37/42 \text{ \AA}$  می باشد. در مقایسه با ترکیب MCM-41 پارامتر شبکه افزایش یافته است. این مطلب نشان دهنده اتصال گروه‌های آمینی روی MCM-41 می باشد [۴۷، ۴۸].



شکل ۳ الگوی پراش پرتو-X ترکیب‌های الف) MCM-41، ب) MCM-41-NH-NH<sub>2</sub>

برای تعیین مساحت سطح و حجم حفرات نمونه‌های MCM-41 و MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> آزمایش BET دردمای نیتروژن مایع (۷۶/۰۹k) انجام شد. ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن مربوط به MCM-41 و MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. ایزوترم‌ها دارای شکل IV و لپ‌های هیسترسیس H4 می باشند که براساس تقسیم بندی آیوپاک از ویژگی مواد مزوحفره است. مساحت ویژه سطح مزوحفره MCM-41 و MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> به ترتیب برابر با  $1286/3874 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $919/2800 \text{ m}^2/\text{g}$  است. میانگین حجم مزوحفره MCM-41 و MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> به ترتیب برابر با  $1/233780 \text{ cm}^3/\text{g}$  و  $0/793900 \text{ cm}^3/\text{g}$  است. میانگین اندازه قطر ذرات به ترتیب  $38/3642 \text{ \AA}$  و  $34/5420 \text{ \AA}$  می باشد. رسم توزیع اندازه حفرات به روش BJH (Braunauer-Joyner-Halenda) برای مزوحفره MCM-41 توزیع شارپی را نشان می دهد. میانگین اندازه حفرات از  $3/4$  برای MCM-41 به  $2/4 \text{ nm}$  برای MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> کاهش یافته است که با کاهش جذب نیتروژن مطابقت دارد و اتصال {۳-۲-آمینواتیل آمینو} پروپیل تری متوکسی سیلان به بستر MCM-41 را اثبات می نماید.





شکل ۴ ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات (داخل شکل) الف) MCM-41 و ب) MCM-41-NH-NH<sub>2</sub>

### ۳-۲- بررسی پارامترهای موثر در جذب رنگزاهای رودامین B و زرد ۱۳ به وسیله جاذب MCM-41-NH-NH<sub>2</sub>

#### اثر دز جاذب

اثر تغییرات دز جاذب در جذب رنگزاهای رودامین B و زرد ۱۳ به ترتیب در شکل‌های ۵ (الف) و ۶ (الف) نشان داده شده است. همان‌گونه که از نمودار مشخص است، با افزایش جاذب تا ۶ mg مقدار جذب به بالاترین مقدار خود می‌رسد. با افزایش دز جاذب تعداد مکان‌های فعال برای جذب سطحی رودامین B و زرد ۱۳ افزایش می‌یابد. بدین ترتیب مقدار بیشتری از هر دو رنگزا روی جاذب، جذب می‌شوند. لازم به ذکر است که در مقادیر بیش از ۶ mg جاذب، میزان جذب رنگزا روی جاذب تغییر نخواهد کرد و باعث کاهش در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب می‌شود که به خاطر تعداد زیاد مکان‌های غیر اشباع جاذب است.

#### اثر pH

بررسی تاثیر pH بر جذب رنگزاهای قلیایی رودامین B در شکل ۵ (ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در این نمودار ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار pH به دلیل تشکیل هیدروکسید رودامین B میزان جذب رنگزا کاهش می‌یابد. بنابراین، در pH های ۴ تا ۹ روند کاهش در میزان جذب رنگزا مشاهده می‌شود. بهترین pH برای جذب رنگزای رودامین B مقدار ۳ تا ۴ به دست آمد.

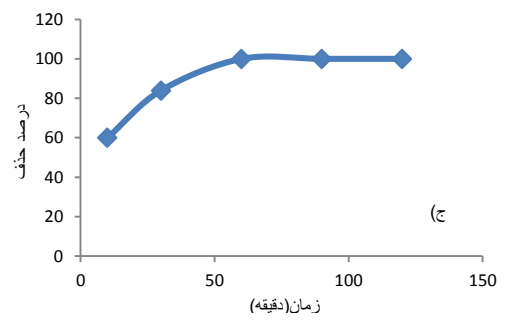
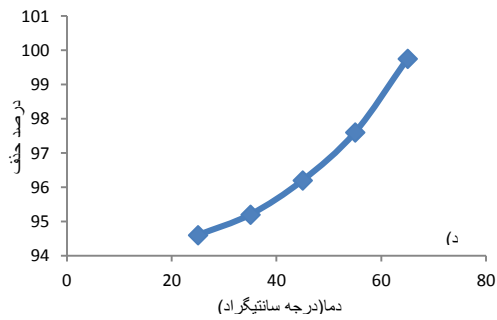
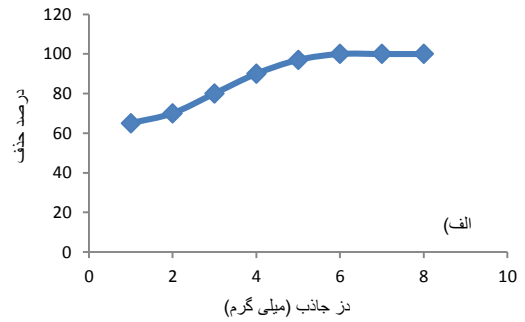
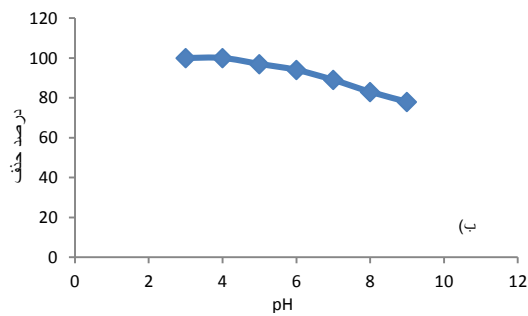
تاثیر pH بر جذب رنگزای قلیایی زرد ۱۳ در شکل ۶ (ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در این نمودار ملاحظه می‌شود بیشترین درصد جذب در pH های ۳ تا ۸ به دست آمده است. در pH برابر با ۹ تغییر چشمگیری در جذب رنگزا مشاهده نشد. بنابراین، بهترین pH در جذب این رنگزا ۸ تعیین شد. در محیط به نسبت خنثی، در ساختار زرد ۱۳، به دلیل عدم وجود برهمکنش اتم‌های نیتروژن با یون H<sup>+</sup>، گروه‌های عاملی نیتروژن از آزادی بیشتری برخوردار بوده، بدین ترتیب برهمکنش بیشتری با سطح جاذب برقرار کرده و درصد جذب افزایش می‌یابد. همچنین در مقادیر بیشتر pH مزو حفره‌های سیلیسی اصلاح شده در محیط قلیایی به خاطر شکسته شدن پیوند Si-O-Si، بوسیله یون‌های هیدروکسید بررسی نمی‌شود [۴۹].

#### اثر زمان

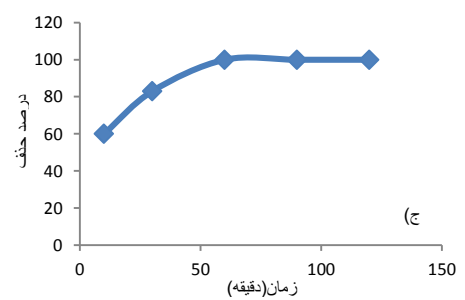
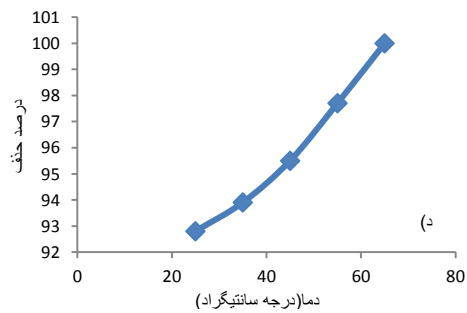
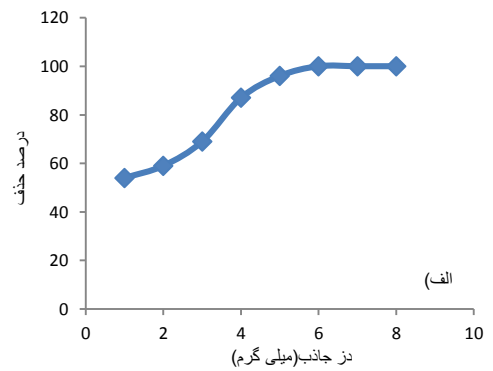
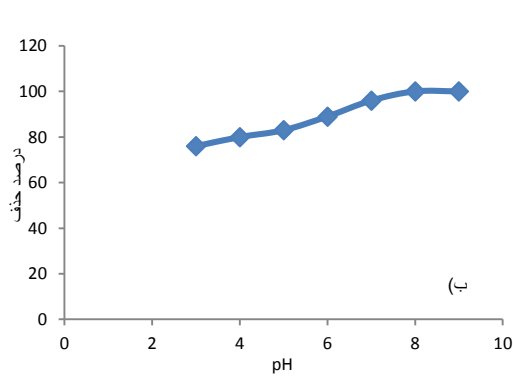
نتایج حاصل از بررسی اثر زمان بر جذب رودامین B و زرد ۱۳ به وسیله جاذب در شکل‌های ۵ (ج) و ۶ (ج) نشان داده شده است. همان‌گونه که در این نمودارها مشخص است، بیشترین راندمان جذب رنگزا در زمان ۶۰ دقیقه حاصل شد. روند افزایش درصد جذب به ترتیب در زمان‌های ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه صعودی می‌باشد و در زمان‌های طولانی‌تر (۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، درصد جذب رنگزا ثابت ماند. بنابراین، زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

## اثر دما

بررسی اثر دما بر جذب رنگزاهای قلیایی در شکل‌های ۵ (د) و ۶ (د) نشان داده شده است. با افزایش دما روند افزایش در جذب رنگزاهای به وسیله جاذب مشاهده شد. بهترین دما برای جذب رنگزاهای رودامین B و زرد ۱۳ دمای  $65^{\circ}\text{C}$  در نظر گرفته شد.



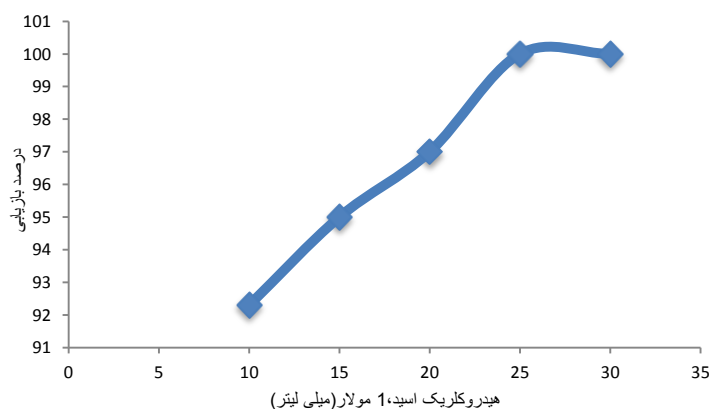
شکل ۵) اثر تغییرات الف) دز جاذب، ب) pH، ج) زمان و د) دما در میزان جذب رودامین B با استفاده از ترکیب MCM-41-NH-NH<sub>2</sub>



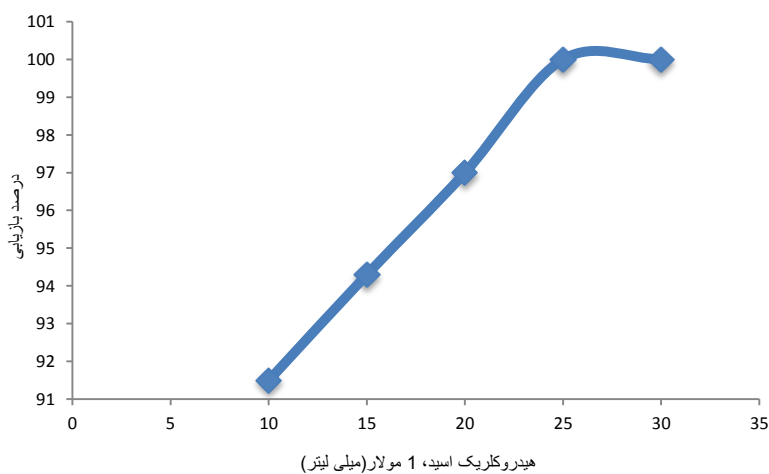
شکل ۶) اثر تغییرات الف) دز جاذب، ب) pH، ج) زمان و د) دما در میزان جذب زرد ۱۳ با استفاده از ترکیب MCM-41-NH-NH<sub>2</sub>

## ۳-۳- بازیابی جاذب و رنگزا

به منظور بازیابی جاذب و رنگزا، شستشوی جاذب با حجم‌های مختلف از محلول هیدروکلریک اسید یک مولار انجام شد. بررسی‌ها نشان داد که مقدار ۲۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید برای بازیابی کامل رنگزاهای رودامین B و زرد ۱۳ کافی است و جاذب را می‌توان به طور مجدد برای حذف رنگزا مورد استفاده قرار داد. نتایج در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است.



شکل ۷ مقدار حجم هیدروکلریک اسید یک مولار در بازیابی رودامین B



شکل ۸ مقدار حجم هیدروکلریک اسید یک مولار در بازیابی زرد ۱۳

۳-۴- بررسی کارایی جاذب MCM-41-NH-NH<sub>2</sub> جهت حذف رنگزاهای رودامین B و زرد ۱۳ از نمونه‌های حقیقی

نمونه‌های حقیقی از پساب کارخانه داروسازی حاوی رودامین B و پساب کارخانه نساجی حاوی زرد ۱۳ تهیه شد. حذف رنگزاها در شرایط بهینه آزمایشگاهی انجام شد و غلظت رودامین B و زرد ۱۳ قبل و بعد از استفاده از جاذب به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که به منظور مقایسه، محلول‌های آزمایشگاهی با همان غلظت تهیه شد. نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ اندازه‌گیری غلظت رودامین B و زرد ۱۳ در پساب کارخانه‌های داروسازی و نساجی و درصد حذف رنگزا

نمونه	میزان جذب محلول اولیه	میزان جذب محلول پس از استفاده جاذب	درصد حذف
پساب داروسازی حاوی رودامین B	۰/۲۱۱	۰/۰۰۵	۹۷/۶۳
محلول رودامین B آزمایشگاهی	۰/۲۱۱	۰/۰۰۰	۱۰۰
پساب نساجی حاوی زرد ۱۳	۰/۱۸۰	۰/۰۰۷	۹۶/۱۱
محلول زرد ۱۳ آزمایشگاهی	۰/۱۸۰	۰/۰۰۰	۱۰۰

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه کارایی ترکیب مزوحفره MCM-41 اصلاح شده با {۳-۲-آمینواتیل آمینو} پروپیل تری متوکسی سیلان در حذف رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. پارامترهای موثر در حذف رنگزاهای قلیایی با استفاده از این ترکیب که برای نخستین بار تهیه شده است، تعیین شد. جذب رنگزها به پارامترهایی نظیر دز جاذب، زمان تماس، pH و دمای محلول بستگی دارد. با افزایش دز جاذب تا ۶ میلی گرم، دما تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تماس تا یک ساعت میزان حذف رنگزها افزایش می‌یابد. پس از تعیین شرایط بهینه، کارایی ترکیب مزوحفره MCM-41 اصلاح شده در جذب رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ موجود در پساب دو کارخانه داروسازی و نساجی نیز مطالعه شد. بیشینه مقدار جذب رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ در پساب به ترتیب ۹۷/۶۳ و ۹۶/۱۱٪ به دست آمد. همچنین در پایان فرایند جذب، بازیابی جاذب و رنگزا با شستشوی ساده در محلول اسیدی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب مزوحفره MCM-41 اصلاح شده با {۳-۲-آمینواتیل آمینو} پروپیل تری متوکسی سیلان می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر برای جذب رنگزاهای قلیایی رودامین B و زرد ۱۳ از پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۵- مراجع

- [1] T.T. Teng and L. Low, *Water Treatment and Pollution Prevention: Advances in Research*, Chapter: 4, Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents, Springer, (2012) 65.
- [2] F. Di Renzo, H. Cambon and R. Dutartre, *Micropor. Mater.*, **10** (1997) 283.
- [3] F. Schwochow and L. Puppe, *Angewandte Chemie.*, **14** (1975) 620.
- [4] W.E. Meire, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, (1968).
- [5] A. Corma, Q. Kan, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente and F. Rey, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2123.
- [6] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
- [7] S.E. Park, D. Sung Kim, J.S. Chang and W. Young Kim, *Catalysis Today*, **44** (1998) 301.
- [8] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto and K. Tsutsumi, *Microporous and Mesoporous Materials*, **27** (1999) 207.
- [9] C.Y. Chen, H.X. Li and M.E. Davis, *Microporous Materials*, **2** (1993) 17.
- [10] M. Grün, I. Lauer and K.K. Unger, *Adv. Mater.*, **9** (1997) 254.
- [11] S. Wang, D. Wu, Y. Sun and B. Zhong, *Materials Research Bulletin*, **36** (2001) 1717.

- [12] C. Danumah, S. Vaudreuil, L. Bonneviot, M. Bousmina, S. Giasson and S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials*, **44** (2001) 241.
- [13] O. Collart, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, D. Desplandier, A. Galarneau, F. Di Renzo and F. Fajula, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 12771.
- [14] F. Chen, L. Huang and Q. Li, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2685.
- [15] R. Longloilert, T. Chaisuwan, A. Luengnaruemitchai and S. Wongkasemjit, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **58** (2011) 427.
- [16] Q. Huo, D.I. Margolese and G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1147.
- [17] G. Oye, J. Sjöblom and M. Stöcker, *Adv. Colloid. Interface. Sci.* **29** (2001) 439.
- [18] P. Behrens, A. Glaue, C. Haggemüller and G. Schechner, *Solid State Ionics*, **101** (1997) 255.
- [19] R. Mashaallah, S. Mojtaba, *J. Of Applied Chemistry*, **41** (1395) 83, in Persian.
- [20] Z. Ladan, Y. Ramin, N. Mohamad, *J. Of Applied Chemistry*, **36** (1394) 107, in Persian.
- [21] E. Ali, D. Mohammad, N. Navid, J. Saied, *J. Of Applied Chemistry*, **42** (1396) 125, in Persian.
- [22] M. Afsaneh, M. Jafar, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 325, in Persian.
- [23] C.-K. Lee, S.-S. Liu, L.-C. Juang, C.-C. Wang, K.-S. Lin and M.-D. Lyu, *Journal of Hazardous Materials*, **147** (2007) 997.
- [24] L.-C. Juang, C.-C. Wang and C.-K. Lee, *Chemosphere*, **64** (2006) 1920.
- [25] B. Boukoussa, R. Hamacha, A. Morsli and A. Bengueddach, *Arabian Journal of Chemistry*, **10** (2017) S2160.
- [26] Y. Shao, X. Wang, Y. Kang, Y. Shu, Q. Sun and L. Li, *Journal of Colloid and Interface Science*, **429** (2014) 25.
- [27] Y. Shu, Y. Shao, X. Wei, X. Wang, Q. Sun, Q. Zhang and L. Li, *Microporous and Mesoporous Materials*, **214** (2015) 88.
- [28] X. Xiao, F. Zhang, Z. Feng, S. Deng and Y. Wang, *Physica E*, **65** (2015) 4.
- [29] K.Y. Ho, G. McKay and K. L. Yeung, *Langmuir*, **19** (2003) 3019.
- [30] Q. Qin, J. Ma and K. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, **162** (2009) 133.
- [31] Samson O. Akpotu and Brenda Moodley, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4** (2016) 4503.
- [32] A. Mathew, S. Parambadath, M.J. Barnabas, H.J. Song, J.-S. Kim, S.S. Park and C.-S. Ha, *Dyes and Pigments*, **131** (2016) 177.
- [33] T.A. Arica, E. Ayas and M.Y. Arica, *Microporous and Mesoporous Materials*, **243** (2017) 164.
- [34] C.D. Nunes, A.A. Valente, M. Pillinger, A.C. Fernandes, C.C. Romão, J. Rocha and I.S. Gonçalves, *Journal of Material Chemistry*, **12** (2002) 1735.
- [35] A. Cauvel, G. Renard and D. Brunel, *Journal of Organic Chemistry*, **62** (1997) 749.
- [36] M. Jia, A. Seifert, and W.R. Thiel, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 2174.
- [37] A. Corma and M.E. Davis, *Chem. Phys. Chem.*, **5** (2004) 304.

- [38] H. Yoshitake, T. Yokoi and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 4603.
- [39] B. Muñoz, A. Rámila, J. Pérez-Pariente, I. Díaz, and M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 500.
- [40] M.E. Davis, *Nature*, **417** (2002) 813.
- [41] V.R. Choudhary and K. Mantri, *Microporous and Mesoporous Material*, **40** (2000) 127.
- [42] K. Hunger and W. Herbst, Pigments, Organic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, Wiley-VCH, (2012).
- [43] F. Schuth and B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **99** (1995) 1306.
- [44] M. Abrantes, A. Sakthivela, C.C. Ramao and F.E. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, **691** (2006) 3137.
- [45] M.D. Alba, Z. Luan and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 2178.
- [46] R. Kureshy, I. Ahmad, N.H. Khan, S. Abdi, S. Singh, P. Pandia and R. Jasra, *J. Catal.*, **235** (2005) 28.
- [47] P. Oliveira, A. Machado, A.M. Ramos, I. Fonseca, F.M. Braz Fernandes, A.M. Botelho do Rego and J. Vital, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **120** (2009) 432.
- [48] C.T. Kresge, M.L. Leonmowicz, W.J. Roth and J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
- [49] A. Heidari, H. Younesi and Z. Mehraban, *Chem. Eng. J.*, **153** (2009) 70.

