

حذف آنیون کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از ماده نانو حفره MCM-41 عامل دار شده با گروه آمینی

فرشید قربانی^۱، حبیب‌اله یونسی^۲، زهرا مهربان^۳، محمت صبری چلیک^۴، علی اصغر قریشی^۵، منصور انبیاء^۶

۱- دانشجوی دکتری محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران
 ۲- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران (نویسنده مسئول) ۴۴۵۵۳۱۰۱ (۰۱۱) hunesi@modares.ac.ir
 ۳- استادیار پژوهشگاه مطالعات آموزش و پرورش، تهران، ایران
 ۴- استاد گروه مهندسی معدن، بخش فراوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی استانبول، ترکیه
 ۵- دانشیار گروه مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه نوشیروانی بابل، ایران
 ۶- دانشیار آزمایشگاه تحقیقاتی مواد نانو حفره، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

(دریافت ۹۲/۹/۱۷ آخرین اصلاحات دریافتی ۹۴/۳/۱۲ پذیرش ۹۴/۳/۱۸)

چکیده

در این پژوهش به منظور حذف کروم از محلول‌های آبی ماده نانو حفره MCM-41 آمین دار شده با استفاده از روش پیوندزنی پس سنتزی به وسیله گروه ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان تولید شد. آنالیزهای پراش پرتو ایکس، جذب- و جذب گاز نیتروژن، وزن سنجی حرارتی و طیف‌سنجی عبوری مادون قرمز فوریر (FT-IR)، تشکیل ماده میان حفره با ساختار منظم و عامل دار شدن با گروه آمین را تصدیق کرد. NH₂-MCM-41 به عنوان جاذب برای حذف یون‌های کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی استفاده شد. جذب در سیستم ناپیوسته برای ارزیابی اثر متغیرهای pH محلول، مقدار جاذب، غلظت یون‌های فلزی و دما انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب افزایش و ظرفیت جذب کاهش یافت، به طوری که بیشترین میزان ظرفیت جذب ۱۲۴ میلی گرم در گرم با مقدار جاذب ۰/۲ گرم در لیتر به دست آمد. همچنین pH برابر ۳ به عنوان pH بهینه به دست آمد. بررسی تغییرات میزان جذب با افزایش غلظت یون‌های کروم نشان داد که با افزایش غلظت، درصد جذب کاهش و میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. نتایج مطالعه ترمودینامیک نشان داد که فرایند جذب به شدت وابسته به دما است و ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش یافت که بیانگر گرماگیر بودن و طبیعت خودبخودی فرایند جذب است.

واژه‌های کلیدی: نانو حفره، میان حفره، MCM-41، جذب ناپیوسته، کروم (VI)

۱- مقدمه

عبارت‌اند از ترسیب شیمیایی، اکسیداسیون و احیای شیمیایی، تبادل یونی، فیلتراسیون، تصفیه الکتروشیمیایی، تکنولوژی غشایی، بازیابی تخییری و جذب سطحی [۴]. روش تبادل یونی و جذب سطحی معمول‌ترین این روش‌ها هستند و به‌طور مستقیم می‌توانند آب تصفیه شده با کیفیت بالا تولید کنند [۵]. جذب کروم شش ظرفیتی تاکنون با جاذب‌های متعددی از جمله کربن فعال، رس‌ها، رزین‌های تبادل یونی، جاذب‌های زیستی همچون پوسته برنج، علف هرز و پسماند پوسته میوه بلوط گزارش شده است [۱، ۲، ۶-۹]. اما به هر حال استفاده از موادی با قدرت جذب و قابلیت انتخابی بالا و قابلیت بازیابی، می‌تواند مزیت عمده‌ای برای یک جاذب باشد. مواد نانوحفره از جمله جاذب‌هایی هستند که این ویژگی‌ها را دارند. نانوحفره یک اصطلاح کلی در فناوری نانو است. نانوحفره، مواد حفره داری است که اندازه حفره‌های آنها در محدوده ۰/۲ تا ۱۰۰ نانومتر قرار دارند [۱۰]. این مواد کاربردهای

حذف فلزات سنگین و سمی مانند کروم شش ظرفیتی از پساب یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی صنایع آلاینده است. از جمله منابع اصلی آلاینده کروم می‌توان معدن کاوی، دباغی چرم، صنایع سیمان، صنایع آبکاری، تولید فولاد و دیگر آلیاژهای فلزی را نام برد [۱]. غلظت کروم در آب خروجی معادن کرومیت بین ۲ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر است در حالی که این مقدار در پساب‌های خروجی برخی صنایع دیگر حدود ۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر است [۲]. کروم شش ظرفیتی یک عامل سرطان‌زای قوی است که فرایند همانندسازی DNA را در جانداران مختل می‌کند و باعث جهش‌های کروموزومی مهمی می‌شود. از دیگر اثرات مضر کروم می‌توان سخت شدن بلع مواد غذایی، حالت تهوع، استفراغ، اسهال شدید و خونریزی را نام برد [۳]. امروزه روش‌های نوین و متعددی برای حذف فلزات سنگین محلول در پساب به‌کار می‌روند که

یون‌های کروم برای به‌دست آوردن شرایط بهینه متغیرهای مختلف شامل مقدار جاذب، pH محلول، غلظت یون فنزی کروم و دما بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

اسید استیک، هگزادسیل تری‌متیل‌آمونیم برماید^۶، آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان^۷، n-هگزان، اسید کلردریک ۳۷ درصد و هیدروکسید سدیم از شرکت آلدریج^۸ خریداری شد و بدون هیچ‌گونه تصفیه مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، پودر دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک^۹ خریداری شد و برای تهیه محلول استوک، کروم شش ظرفیتی با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مورد استفاده قرار گرفت که محلول‌های با غلظت‌های پایین‌تر از آن تهیه شد.

۲-۲- تهیه جاذب نانوحفره سیلیکاتی NH₂-MCM-41

روش سنتز ماده نانوحفره MCM-41 در منابع مرور شده ذکر شده است [۱۵]. به‌طور مختصر می‌توان گفت که در این فرایند از سیلیس استخراج شده از گیاه جگن به‌عنوان ماده اولیه استفاده شد. در ابتدا در ظرف (a) محلول سدیم سیلیکات تهیه شد و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شد. سپس در ظرف (b) ماده طاق‌ساز CTAB به آب دیونیزه در دمای اتاق اضافه شد و کاملاً مخلوط شد. در مرحله بعد محلول سدیم سیلیکات به ماده طاق‌ساز در حال اختلاط به آرامی افزوده شد. نسبت مولی ژل به‌دست آمده به‌صورت $16.5SiO_2: 0.622Na_2O: 1CTAB$ بود. سپس pH محلول به‌دست آمده با استفاده از اسید استیک ۵ نرمال در ۱۱ تنظیم شد و به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق به شدت مخلوط شد تا مخلوط سیلیکا - سورفاکتانت به‌دست آید. ژل به‌دست آمده در ظرفی از جنس پلی‌پروپیلن در حالت ایستا به مدت ۷۲ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس عمردهی^{۱۰} شد. سپس مجدداً pH ژل به‌دست آمده در ۱۱ تنظیم شد و به مدت ۲۴ ساعت دیگر در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در حالت ایستا عمردهی شد. سپس مواد جامد تولیدی فیلتر شده و با آب دیونیزه شسته شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شدند. در نهایت ماده طاق‌ساز با استفاده از ترکیبی از دو

مختلفی دارند و به‌عنوان جاذب فیزیکی و شیمیایی، جداساز، فیلتر، غربال مولکولی و کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱]. بر اساس تعریف آیوپاک^۱ مواد متخلخل نانوحفره به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند [۱۲]: (۱) مواد ریزحفره^۲ که اندازه منافذ در این مواد کمتر از ۲ نانومتر است، (۲) مواد میان‌حفره^۳ که اندازه منافذ در این مواد بین ۲ تا ۵۰ نانومتر است و (۳) مواد بزرگ‌حفره^۴ که اندازه منافذ در این مواد بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر است. با تغییر اندازه حفره‌ها، ویژگی‌های سطحی و ساختاری مواد نانوحفره به شدت تغییر کرده و عملکردهای متفاوتی در زمینه‌های کاربردی دارند. در فرایند جذب، مواد ریزحفره به دلیل عدم دسترسی کامل به سایت‌های جذب، و مواد بزرگ‌حفره نیز به دلیل کاهش قابل توجه اندازه سطح، چندان مناسب نیستند. اما مواد میان‌حفره ویژگی‌های یک جاذب ایده‌آل را دارند که شامل ظرفیت جذب بالا، قدرت انتخاب‌گری بالا، سینتیک مناسب جذب، خواص مکانیکی مناسب، پایداری و دوام در جریان استفاده است [۱۳]. یکی از مواد نانوحفره میان‌حفره سیلیکاتی، MCM-41^۵ است که در واقع اولین ماده نانو حفره سیلیکاتی سنتز شده است [۱۴]. از ویژگی‌های اصلی این ماده می‌توان به شبکه وسیع و منظم حفره‌های شش وجهی با دیواره سیلیکاتی، مساحت سطح بین ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ مترمربع به ازای هر گرم ماده و همچنین حفره‌هایی با قطر ۳ تا ۵ نانومتر اشاره کرد. بالا بودن میزان سطح مواد نانوحفره در مقایسه با مواد دیگر می‌تواند آنها را به‌عنوان یک جاذب مناسب برای کروم مطرح کند. عامل دار کردن نانوحفره‌های سیلیکاتی با مواد آلی از قبیل الکل‌ها، تیول‌ها، سولفونیک و کربوکسیلیک‌اسیدها و آمین‌ها باعث کنترل دقیق ساختار و خصوصاً ویژگی‌های شیمیایی آنها می‌شود.

در این پژوهش ابتدا ماده نانوحفره MCM-41 سنتز شد و سپس با استفاده از گروه عاملی آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان (APTMS) عامل‌دار شد. ساختار جاذب تهیه شده با استفاده از آنالیزهای XRD، BET، TGA و FT-IR مورد آنالیز دقیق قرار گرفت و در نهایت جاذب تهیه شده برای جذب آنیون کروم شش ظرفیتی در سیستم ناپوسته جذب به‌کار رفت. هدف اصلی این پژوهش ارائه یک جاذب جدید با قابلیت بالا در فرایند جذب

¹ IUPAC

² Microporous Materials

³ Mesoporous Materials

⁴ Macroporous Materials

⁵ Mobil Composition of Matter No.41

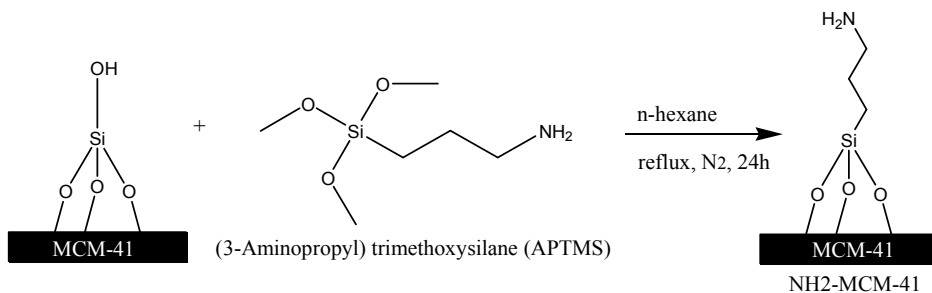
⁶ Cetyl Trimethylammonium Bromide (CTAB)

⁷ 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APTMS)

⁸ Aldrich

⁹ Merck

¹⁰ Ageing



شکل ۱- مراحل عامل دار کردن سطح MCM-41 با گروه APTMS

به دست آمد که زاویه پراش در مقیاس 2θ از 1° تا 10° اسکن شد. ساختار نانوحفره MCM-41 از شبکه شش وجهی^۲ تشکیل شده است که می توان اندازه هر سلول واحد شش وجهی (α_0) را با استفاده از رابطه ۱ محاسبه کرد [۱۸]:

$$\alpha_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

که در آن

d_{100} فاصله صفحات 100 در شبکه شش وجهی بر حسب نانومتر است. برای تعیین میزان سطح مواد نانوحفره و همچنین اندازه قطر حفره ها از روش جذب و واجذب گاز نیتروژن استفاده شد که با استفاده از دستگاه BELsorp-mini II volumetric adsorption analyzer, Japan انجام شد. با استفاده از این روش اندازه قطر حفره ها بر حسب نانومتر به روش بارت-جونیر-هالندا^۳ و مساحت سطح مؤثر ماده بر حسب مترمربع بر گرم به روش برونر-امیت-تلا^۴ (S_{BET}) و حجم کل حفره ها (V_{total}) بر حسب سانتی متر مکعب بر گرم در لیتر برای مواد نانوحفره سنتز شده MCM-41 و $MCM-41-NH_2$ به دست آمد. علاوه بر این، ضخامت دیواره های نانوحفره MCM-41 از طریق رابطه ۲ قابل محاسبه است [۱۸]

$$\text{wall thickness} = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} - D_{B,H} \quad (2)$$

همچنین برای تعیین ساختار و نوع پیوندهای شیمیایی موجود در ماده نانوحفره سنتز شده از روش طیفسنجی عبوری مادون قرمز فوریر (FT-IR) با دستگاه مدل FTIR1650 شیمادزو^۵ محصول کشور ژاپن در دامنه 400 تا 4000 cm^{-1} با به کار بردن روش پلت KBr (با نسبت $1/100$ KBr / نمونه) استفاده شد. از روش آنالیز وزنسنجی حرارتی^۶ برای تعیین میزان مواد آلی موجود در نمونه

روش استخراج با حلال و کلسینه کردن حذف شد. همان گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است برای عامل دار کردن مواد نانوحفره سنتز شده از گروه عاملی ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان با روش پیوندزنی پس سنتزی در فرایند بازچرخشی با محلول n-هگزان استفاده شد [۱۶]. به این صورت که ابتدا MCM-41 سنتز شده در مرحله قبل در آون خلاء در دمای 100° درجه سلسیوس و به مدت ۶ ساعت خشک شد تا رطوبت آن کاملاً گرفته شود. سپس ۵ گرم از ماده نانوحفره در 150 میلی لیتر n-هگزان بدون آب ریخته شد و در 7 میلی لیتر اتمسفر نیتروژن 30 میلی مول از ماده آمینوپروپیل به صورت قطره قطره به آن اضافه شد. ترکیب به دست آمده در دمای 70° درجه سلسیوس به مدت 24 ساعت بازچرخشی شد. سپس ماده جامد به دست آمده که همان $NH_2-MCM-41$ بود، فیلتر شد و چند مرتبه با n-هگزان شستشو داده شد تا مواد آمین واکنش نیافته کاملاً حذف شود. جاذب تولید شده به مدت یک شب در دمای 70° درجه سلسیوس و در داخل آون خشک شد. گروه های آمین در جاذب تهیه شده $NH_2-MCM-41$ برای کاربرد در فرایند جذب کروم شش ظرفیتی مناسب نیستند و باید به گروه آمونیوم تغییر کنند تا قابلیت جذب آنیون را داشته باشند [۱۷]. برای این منظور ماده نانوحفره $NH_2-MCM-41$ در محلول $0.2/1$ نرمال اسید کلردریک ریخته شد و به مدت شش ساعت در دمای محیط مخلوط شد و پس از فیلتر نمونه و در دمای 50° درجه سلسیوس به مدت 12 ساعت خشک شد و در نهایت در ظرف مناسب و در داخل دیسکاتور نگهداری شد تا در فرایند جذب مورد استفاده قرار گیرد.

۲-۳- آنالیز ساختاری مواد نانوحفره تولید شده

برای تعیین الگوی ساختاری ماده نانوحفره سنتز شده از روش پراش پرتو ایکس^۱ و از دستگاه مدل MMA GBC-Difftech استفاده شد. الگوهای XRD با استفاده از تشعشع $Cu K\alpha$ با طول موج 1.54 آنگستروم و در ولتاژ 35 کیلوولت و با شدت $34/2$ میلی آمپر

¹ X-ray Diffraction (XRD)

² Hexagonal

³ Barret-Joyner-Halenda

⁴ Brunauer-Emmett-Teller ($D_{B,H}$)

⁵ Shimadzo

⁶ Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

نانو حفره MCM-41 استفاده شد و برای این منظور دستگاه آنالیز حرارتی مدل PL-Thermal Sciences PL-STA 1500, UK به کار گرفته شد در این آنالیز با استفاده از گاز نیتروژن ۳۰ میلی لیتر در دقیقه نمونه از دمای ۲۵ تا ۸۴۰ درجه سلسیوس با میزان افزایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه حرارت داده شد.

۲-۴- جذب در سیستم ناپیوسته

مطالعه جذب یون های فلزی کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی در سیستم ناپیوسته^۱ در ارلن ۲۵۰ میلی لیتر و با حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر انجام شد. برای به دست آوردن مقدار جاذب بهینه مقادیر ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۳/۵ و ۴/۵ گرم در لیتر از جاذب به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول فلز کروم شش ظرفیتی با غلظت فلز ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و با pH برابر ۵ اضافه شد و با سرعت ۱۲۰ rpm هم زده شد. تغییر pH یکی از پارامترهای با اهمیت در بهینه کردن فرایند جذب است. برای بررسی اثر pH بر فرایند جذب، pH محلول فلز در مقادیر ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ (با در نظر گرفتن K_{sp} ^۲ مربوط به هر یک از غلظت های یون های کروم) با استفاده از اسیدکلردریک و هیدروکسید سدیم ۱ نرمال با استفاده از دستگاه pH متر یوتک محصول کشور سنگاپور^۳ تنظیم شد. این آزمایش ها با مقدار جاذب بهینه به دست آمده در مرحله قبل و غلظت فلز ۱۰۰ میلی گرم در لیتر انجام شد. برای تعیین اثر تغییر غلظت یون فلزی غلظت های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت که در این فرایندها از pH و مقدار جاذب بهینه به دست آمده در مراحل قبل استفاده شد. در هر سری از آزمایش ها نمونه هایی در فواصل زمانی مشخص ۰، ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه گرفته شد و با استفاده از فیلتر سرنگی پروپیلنی با قطر منافذ ۰/۲ میکرومتر فیلتر شد و با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل فیلیپس محصول کشور امریکا^۴ مورد آنالیز قرار گرفت. در هر آزمایش کارایی جاذب به دو طریق اندازه گیری شد که عبارتند از ظرفیت تعادلی جذب (q_e) بر حسب میلی گرم در گرم و درصد جذب. این دو پارامتر از رابطه های ۳ و ۴ محاسبه شدند [۱۹]

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{S} \quad (3)$$

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

که در آنها

C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی فلز بر حسب میلی گرم در لیتر، V حجم محلول فلزی بر حسب لیتر و S مقدار جاذب بر حسب گرم است. در این پژوهش برای بررسی اثر دما بر میزان جذب، دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. در این دماها مقدار سایر عوامل مؤثر بر جذب به صورت غلظت فلز ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر و pH محلول برابر ۳ در نظر گرفته شد. پارامترهای ترمودینامیکی می توانند با استفاده از ضریب توزیع k تعیین شوند که وابسته به دما است. تغییر در انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، آنتالپی^۵ (ΔH^0)، و آنتروپی^۶ (ΔS^0) وابسته به فرایند جذب است که از طریق رابطه ۵ محاسبه می شود [۲۰]

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5)$$

که در آن

R ثابت جهانی گازها است که برابر است با ۸/۳۱۴ ژول بر مول درجه کلونین و T دما بر حسب درجه کلونین است. بر اساس رابطه ۵ پارامترهای ΔH^0 و ΔS^0 با روش تطبیق - نموداری ون هوف^۷ با رسم منحنی $\ln K$ در مقابل $1/T$ به ترتیب برابر با شیب و عرض از مبدا است. آنتالپی نشان دهنده تغییرات انرژی در طی فرایند جذب است که بر اساس آن می توان گرمازا بودن ($\Delta H < 0$) یا گرماگیر بودن ($\Delta H > 0$) فرایند را مشخص نمود. همچنین می توان گفت که آنتروپی مربوط به افزایش نظم و یا بی نظمی در فرایند جذب است. ضریب توزیع k می تواند از طریق غلظت اولیه یون های فلزی و غلظت تعادلی آنها با استفاده از رابطه ۶ محاسبه شود [۲۱]

$$K = \frac{C_i - C_e}{C_e} \frac{V}{m} \quad (6)$$

که در آن

V حجم محلول بر اساس میلی لیتر و m وزن جاذب بر اساس گرم است.

انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) برای فرایند جذب از طریق رابطه شناخته شده ۷ محاسبه می شود

⁵ Gibbs Free Energy

⁶ Enthalpy

⁷ Entropy

⁸ Van'Hoff curve- fitting program

¹ Batch

² Solubility Product Constant

³ Eutech300, Singapore

⁴ Philips, PU9400, USA

جذب نسبت به مکان‌های اشغال نشده را مورد بررسی قرار می‌دهد. این مدل بر اساس رابطه ۱۰ ارائه می‌شود [۲۲]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (10)$$

که در آن q_e و q_t مقدار فلز جذب شده به ترتیب در زمان تعادل و زمان t بر حسب میلی‌گرم در گرم است و k_1 ثابت تعادل سرعت واکنش مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بر حسب دقیقه است. خط راست $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t کارایی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول را نشان می‌دهد و در آن $-K_1$ و $\ln q_e$ به ترتیب برابر با شیب و عرض از مبدا نمودار است. بر اساس جذب تعادلی، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با رابطه ۱۱ بیان می‌شود [۲۲]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

که در آن K_2 ثابت تعادل سرعت واکنش معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم است که بر حسب گرم در میلی‌گرم در دقیقه است. مقادیر q_e و K_2 با روش تطبیق نموداری وان هوف با رسم (دقیقه در گرم در میلی‌گرم) t/q_t در مقابل (دقیقه) t به ترتیب برابر با شیب و عرض از مبدا است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین ویژگی‌های ساختاری مواد نانو حفره سنتز شده
نتایج آنالیز XRD ماده نانو حفره MCM-41 به همراه الگوی ماده نانو حفره عامل‌دار شده $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ برای مقایسه در شکل ۲ نشان داده شده است. یکی از راه‌های اثبات وجود گروه‌های عاملی در ماده نانو حفره مقایسه شدت پراش اشعه ایکس قبل و بعد از عامل‌دار شدن است [۲۳]. الگوی مربوط به MCM-41 نشان می‌دهد که ساختار ماده نانو حفره به صورت شش‌وجهی دوبعدی $p6$ mm با موفقیت سنتز شده است [۲۴]. الگوی نانو حفره MCM-41 یک پیک تیز و با شدت زیاد (مربوط به پراش اشعه ایکس از صفحه کریستالی ۱۰۰) در زاویه $2/\theta$ در مقیاس 2θ را نشان می‌دهد که بیانگر ساختار مزوپوری است، و سه پیک دیگر که نشان دهنده نظم بسیار بالای ماده سنتز شده است (مربوط به پراش اشعه ایکس از صفحات کریستالی ۱۱۰، ۲۰۰، ۲۲۰) با شدت کمتر به ترتیب در زوایای $3/78$ ، $4/33$ و $5/76$ مشاهده می‌شود [۲۵]. همچنین بر اساس نتایج XRD فاصله صفحات کریستالی ۱۰۰، ۱۰۰،

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

۲-۵- ایزوترم‌ها و سینتیک جذب

برای بررسی کارایی جاذب در پژوهش‌های مختلف از مدل‌های ایزوترمی متنوعی استفاده شده است که معروف‌ترین آن‌ها مدل ایزوترمی لانگمیر^۱ و مدل فروندلیچ^۲ است. رابطه لانگمیر که در آن فرض بر جذب تک لایه روی سطح جاذب است به صورت رابطه زیر است [۱۹]

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (8)$$

که در آن

q_e مقدار یون‌های فلزی جذب شده بر حسب میلی‌گرم در گرم، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول بر اساس میلی‌گرم در لیتر، q_{\max} مقدار حداکثر q_e در جذب تک لایه بر حسب میلی‌گرم در گرم و b ثابت تعادل است که مربوط به باندهای انرژی و بر اساس میلی‌گرم در لیتر است.

ایزوترم فروندلیچ رابطه دیگری است که در آن فرض بر جذب چند لایه‌ای روی سطح جاذب است. این جذب بیشتر روی جاذب‌هایی با سطوح غیرهمگن اتفاق می‌افتد و به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۹]

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

که در آن

q_e مقدار یون‌های فلزی جذب شده بر حسب میلی‌گرم در گرم، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول بر اساس میلی‌گرم در لیتر و K_f و n ثابت‌های فروندلیچ هستند که متأثر از ترکیبی از تمام عوامل مؤثر بر جذب از قبیل ظرفیت و شدت جذب هستند. ثابت‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و ضرایب تبیین آن‌ها از طریق رسم منحنی غیر خطی q_e در مقابل C_e محاسبه می‌شود.

سرعت جذب در هر لحظه تابع غلظت یون فلزی در آن لحظه است و چون غلظت یون فلزی با زمان تغییر می‌کند، سرعت واکنش نیز با زمان تغییر خواهد کرد. در این پژوهش برای ارزیابی سرعت فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول^۳ و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم^۴ استفاده شد. رابطه شبه مرتبه اول نرخ اشغال سایت‌های

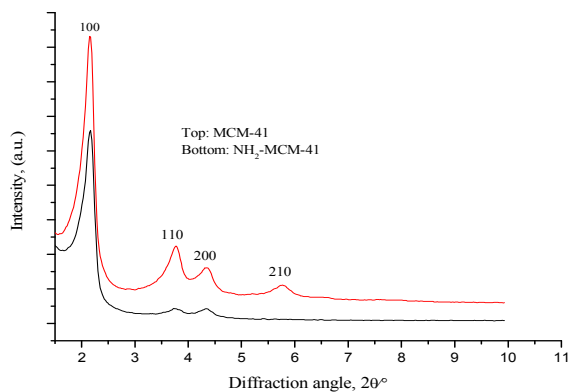
¹ Langmuir

² Freundlich

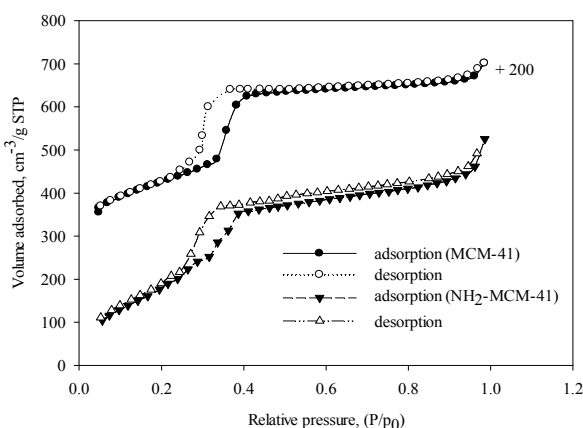
³ Pseudo-First-Order Kinetic Model

⁴ Pseudo-Second-Order Kinetic Model

(H1) است که مربوط به کاهش فضای داخل حفره به دلیل حضور گروه آمین است [۳۰]. شهبازی و همکاران در عامل دار کردن ماده نانوحفره SBA-15 نیز به نتایج مشابهی در این زمینه دست یافتند [۳۱]. ویژگی‌های مربوط به ماده نانوحفره عامل دار شده NH_2 -MCM-41 در مقایسه با MCM-41 در جدول ۱ ذکر شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود پس از فرایند عامل دار شدن از میزان سطح، قطر و حجم حفره‌ها کاسته شده است که بیانگر قرارگیری گروه‌های عاملی در درون حفرات ماده نانوحفره است که این مسئله توسط پژوهش‌های پیشین انجام شده بارها مورد تأیید قرار گرفته است [۳۱، ۳۲]. طیف FT-IR مربوط به ماده نانوحفره سنتز شده MCM-41 و ماده عامل دار شده NH_2 -MCM-41 در شکل ۴ نشان داده شده است. در طیف مربوط به MCM-41 سیگنال‌های ارتعاشی در محدوده ۱۱۰۰، ۷۹۳ و ۴۵۷ سانتی‌متر به ترتیب



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس- زاویه پایین نانوحفره NH_2 -MCM-41 در مقایسه با MCM-41

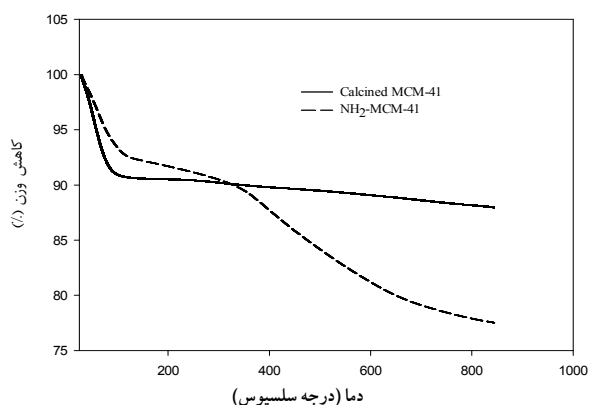
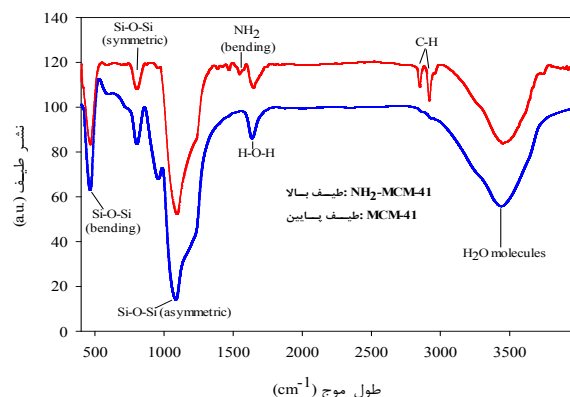


شکل ۳- ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن ماده نانوحفره NH_2 -MCM-41 در مقایسه با MCM-41

۱، ۱، ۲۰۰ و ۲۲۰ به ترتیب برابر با ۴۰/۵۲، ۲۳/۳۵، ۲۰/۳۷ و ۱۵/۳۱ آنگستروم به دست آمد. به علاوه، پارامتر اندازه واحد سلولی (واحد‌های شش وجهی) سازنده ساختار کریستالی MCM-41، با استفاده از رابطه ۱ برابر با ۴۶/۷۹ آنگستروم به دست آمد. از آنجا که این نمونه کاملاً بی شکل است و ساختار کریستالی ندارد، پراش‌های حاصله به دلیل ساختار شش گوش حفره‌ها بوده و مقدار محاسبه شده نشان دهنده قطر خارجی حفره‌های شش گوش است. در کارهای انجام شده قبلی با منابع سیلیس متفاوت نیز نتایج مشابه به دست آمده است [۲۶، ۲۷ و ۲۸]. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، پس از عامل دار کردن ماده نانوحفره با گروه APTMS همچنان پیک‌های مربوط به پراش در صفحات ۱۰۰، ۱، ۱۰۰ و ۲۲۰ با شدت کمتر قابل تشخیص است. در واقع می‌توان این گونه اظهار کرد که کاهش در شدت پیک ۱۰۰ در ماده نانوحفره عامل دار شده بیانگر این است که عامل دار شدن در داخل حفره‌های اصلی ماده نانوحفره اتفاق افتاده است [۲۷]. کاهش شدت به دلیل کاهش چگالی تعداد حفره‌های قابل دسترس به دلیل اشغال حفره‌ها است و از طرف دیگر پیک‌های مربوط صفحات ۱۰۰، ۱، ۱۰۰ شده‌اند که این نیز خود مؤید اتصال گروه‌های عاملی است. آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن بر روی ماده نانوحفره سنتز شده MCM-41 در دمای ثابت و فشار متغیر گاز نیتروژن انجام شد. همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، این ایزوترم منطبق بر ایزوترم نوع IV بر اساس طبقه بندی آیوپاک است که مربوط به مواد متخلخل میان حفره است [۲۹]. پس از اشباع شدن کل حفره‌های ماده نانوحفره از گاز نیتروژن، حجم کل حفره‌ها محاسبه می‌شود که در این مورد ۰/۹۸ سانتی‌متر مکعب در گرم به دست آمد. همچنین حلقه پسماند ایجاد شده بین ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن بیانگر نوع اول (H1) بر اساس طبقه بندی آیوپاک است که مربوط به مواد میان حفره است [۲۹]. میانگین قطر حفره‌ها بر اساس روش BJH برابر با ۴/۱ نانومتر محاسبه شد. ضخامت دیواره‌های ماده نانوحفره MCM-41 با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد که این مقدار برابر با ۵/۷۹۸ آنگستروم به دست آمد. نتیجه آنالیز BET ماده NH_2 -MCM-41 در مقایسه با نانوحفره عامل دار نشده نشان می‌دهد که پس از فرایند عامل دار کردن، ایزوترم جذب و واجذب همچنان منطبق بر ایزوترم نوع شش ظرفیتی است و همچنین حلقه پسماند آن نیز از نوع اول است. در نتیجه تحت شرایط فرایند عامل دار شدن، ساختار و نظم شش وجهی ماده نانوحفره پایدار بوده است. نکته دیگری که از ایزوترم ماده سنتز شده NH_2 -MCM-41 قابل دریافت است، کاهش عرض حلقه پسماند

جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری NH₂-MCM-41 در مقایسه با MCM-41 در آنالیز BET

ماده نانوحفره	میزان سطح (m ² .gr)	قطر حفرات به روش (nm) BJH	حجم حفرات (cm ³ .gr)
MCM-41	۱۱۷۴	۴/۱	۰/۹۸
NH ₂ -MCM-41	۷۸۷/۹۷	۳/۳	۰/۸۱

شکل ۵- نمودار وزن سنجی حرارتی ماده NH₂-MCM-41 در مقایسه با نانوحفره MCM-41شکل ۴- طیف بینی FTIR ماده جاذب NH₂-MCM-41 در مقایسه با ماده نانوحفره MCM-41

MCM-41 TGA ماده نانوحفره MCM-41 در شکل ۵ نشان داده شده است. نمودار وزن سنجی حرارتی مربوط به ماده نانوحفره کلسینه شده دو مرحله کاهش وزن را نشان می‌دهد. در مرحله نخست از دمای ۳۰ تا ۱۱۰ درجه سلسیوس مقدار ۹/۲۳ درصد کاهش وزن دیده می‌شود که مربوط به واجذب ملکول‌های آب است [۲۹]. در مرحله دوم از دمای ۱۱۰ تا ۸۴۰ درجه سلسیوس مقدار کاهش وزن برابر با ۲/۸۱ درصد است که مربوط به از دست دادن آب نمونه با تراکم شدن گروه‌های سیلانول در شبکه بهم فشرده سیلیکاتی است [۳۹]. در نمودار مربوط به NH₂-MCM-41 ملاحظه می‌شود یک کاهش وزن تدریجی تا دمای ۸۴۰ درجه سلسیوس وجود دارد که می‌توان آن را به چهار مرحله تقسیم کرد (۱۳۰-۳۰ °C، ۳۴۰-۱۳۰ °C، ۶۰۰-۳۴۰ °C و >۶۰۰ °C). در مرحله اول مقدار کاهش وزن ۷/۵۹ درصد است که مربوط به واجذب آب است. کاهش وزن در مرحله دوم و سوم ۱۱/۲۳ درصد است که اساساً مربوط به تجزیه اکسیداتیو مواد آلی است [۳۴]. در نهایت در مرحله چهارم، کاهش وزن ۳/۶۷ درصد است که مربوط به دهیدروکسیداسیون^۴ شبکه سیلیکاتی است. محاسبات انجام شده بر اساس نمودار وزن سنجی حرارتی ماده نانوحفره NH₂-MCM-41

مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن^۱، کششی متقارن^۲ و خمشی^۳ گروه سیلوکسان Si-O-Si در شبکه بهم فشرده سیلیکاتی است [۳۳ و ۳۴]. این سه پیک، از شاخص‌های اصلی در مواد نانوحفره سیلیکاتی است که می‌تواند بیانگر سنتز موفقیت آمیز ماده MCM-41 باشد. ارتعاشات جذبی مربوط به پیوند H-O-H در آب در محدوده ۱۶۵۰ سانتی‌متر دیده می‌شود [۳۵]. طیف ماده نانوحفره، یک باند پهن جذبی در محدوده ۳۰۷۰ تا ۳۷۵۰ سانتی‌متر نشان می‌دهد که مربوط به ملکول‌های جذب شده آب است [۳۵ و ۳۶]. نتایج طیف بینی FTIR ماده جاذب NH₂-MCM-41 در مقایسه با ماده نانوحفره MCM-41 دو پیک جذبی در نواحی ۲۸۴۶ بر سانتی‌متر و ۲۹۱۶ بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C-H در زنجیره پروپیل را نشان می‌دهد [۳۷]. همچنین پیک موجود در محدوده ۱۵۵۰ مربوط به ارتعاشات خمشی متقارن ماده NH₂ است که این پیک در طیف مربوط به ماده نانوحفره MCM-41 مشاهده نمی‌شود و نشان‌دهنده موفقیت آمیز بودن عامل‌دار شدن با گروه APTMS است [۳۸]. نتایج آنالیز

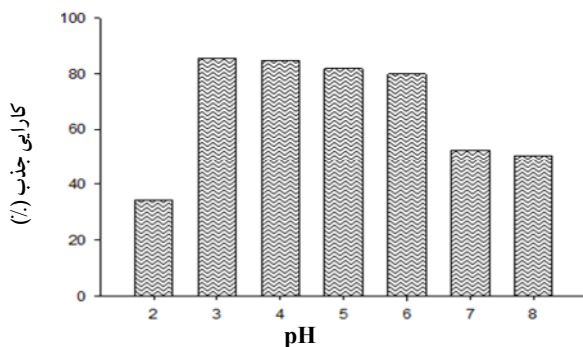
¹ Asymmetric Stretching
² Symmetric Stretching
³ Bending

⁴ Dehydroxylation

که در بین آنها نیز pH برابر ۳ بهتر از بقیه بوده است و درصد جذب در آن ۸۴ میلی‌گرم در گرم برابر ۸۵/۵۳ درصد است. لام و همکاران در پژوهشی که بر روی جذب آنیون کروم شش ظرفیتی با جاذب NH₂-MCM-41 انجام دادند، با استفاده از آنالیز پتانسیل زتا نشان دادند که نقطه شارژ صفر در این فرایند در pH برابر ۳/۵ است و جاذب NH₂-MCM-41 در pH کمتر از ۲/۸ کاملاً پروتون‌دار می‌شود [۹]. بنابراین آنیون Cr₂O₇²⁻ در pH های پایین‌تر از نقطه شارژ صفر بهترین وضعیت جذب را خواهد داشت. اما با این وجود در pH های خیلی پایین، کاهش خیلی شدید در میزان جذب دیده می‌شود که به دلیل پروتون‌دار شدن آنیون Cr₂O₇²⁻ و تبدیل آن به ترکیبات HCr₂O₇ و H₂Cr₂O₇ در محلول است. بنابراین در این مطالعه برای جذب کروم شش ظرفیتی pH برابر ۳ به عنوان pH بهینه معرفی شد.

۳-۴- بررسی اثر غلظت اولیه یون‌های فلزی بر میزان جذب
نتایج مربوط به بررسی اثر تغییر غلظت یون‌های کروم شش ظرفیتی بر میزان جذب در شکل ۸ ارائه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت یون‌های فلزی، درصد جذب کاهش می‌یابد و ظرفیت تعادلی جذب افزایش می‌یابد. بیشترین درصد جذب در غلظت‌های ۱۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر کروم به ترتیب ۱۰۰ و ۹۸/۴ درصد به دست آمد و بیشترین میزان ظرفیت تعادلی جذب در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و به میزان ۹۱/۹ میلی‌گرم در گرم به دست آمد. در پژوهشی که توسط یوشیتاک و همکاران انجام شده است بیشترین میزان جذب کروم با جاذب MCM-41 که با گروه دی آمین عامل‌دار شده بود ۴۱/۰۸ میلی‌گرم در گرم گزارش شده است [۴۰].

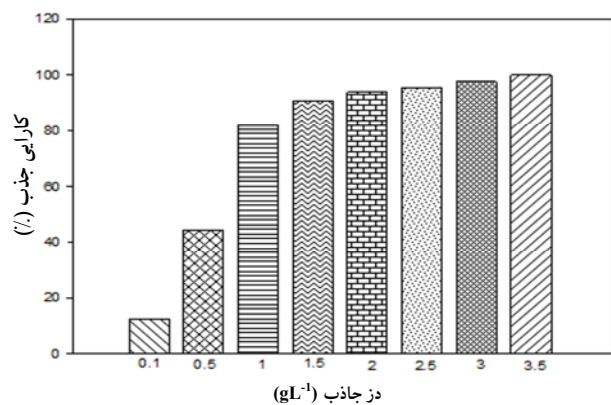
۳-۵- بررسی تغییرات جذب یون‌های فلزی کروم شش ظرفیتی طی زمان جذب
تغییرات جذب در طول زمان در غلظت‌های مختلف یون‌های کروم



شکل ۷- اثر تغییر pH بر میزان جذب یون‌های کروم با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و با مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر

نشان داد که مقدار گروه عاملی آمین بارگذاری شده در آن ۰/۶۷۵ میلی‌مول در گرم است.

۳-۲- بررسی اثر مقدار جاذب بر جذب یون‌های فلزی کروم
نتایج مربوط به بهینه کردن مقدار جاذب ماده نانوحفره NH₂-MCM-41 برای حذف کروم شش ظرفیتی در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب افزایش و ظرفیت تعادلی جذب کاهش می‌یابد. دلیل کاهش ظرفیت تعادلی جذب با افزایش مقدار جاذب، افزایش سایت‌های فعال جذب است که بیش از تعداد آنیون‌های موجود است [۱۹]. در جاذب NH₂-MCM-41 بیشترین درصد جذب ۱۰۰ درصد در مقدار جاذب ۳/۵ میلی‌گرم در لیتر و بیشترین میزان ظرفیت تعادلی جذب ۱۲۴ میلی‌گرم در گرم در مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر به دست آمد. مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر به عنوان مقدار بهینه جذب برای کاربرد در بررسی سایر متغیرها تعیین شد. به این دلیل که در نقطه عطف منحنی تغییرات قرار داشت و میزان درصد جذب و ظرفیت تعادلی جذب هر دو در حد قابل قبولی بود. در پژوهش مشابهی که از NH₂-MCM-41 برای جذب کروم شش ظرفیتی استفاده شده است، بیشترین میزان جذب ۹۴/۶۳ میلی‌گرم در گرم گزارش شده است [۹].



شکل ۶- اثر مقدار جاذب بر میزان جذب فلز کروم شش ظرفیتی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و در pH برابر ۵

۳-۳- بررسی اثر pH بر جذب یون‌های فلزی کروم
متغیر pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در فرایند جذب است که بر میزان بار سطحی^۱ جاذب و درجه یونیزاسیون و گونه‌زایی^۲ یون‌های جذب شونده تأثیر می‌گذارد. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود وضعیت جذب در pH های ۳ تا ۶ بهتر از سایر pH ها بوده

¹ Surface Charge
² Speciation

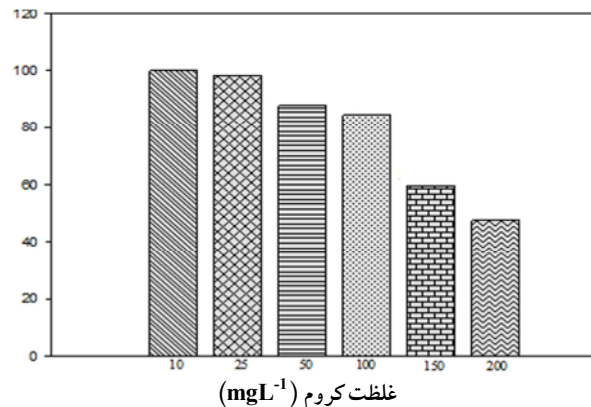
یون‌ها در ۲۰ دقیقه نخست انجام شده و تا دقیقه ۶۰ بیشترین میزان جذب به دست می‌آید [۲۵].

۳-۶- بررسی ایزوترم‌ها و سینتیک جذب

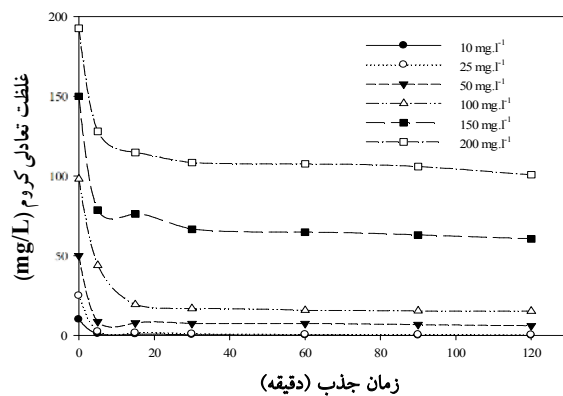
در این پژوهش برای برآورد بیشترین ظرفیت جذب یون‌های فلزی کروم، ایزوترم جذب با استفاده از مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ مورد برازش قرار گرفت. برای این منظور از رسم منحنی غلظت تعادلی یون‌های فلزی در مقابل داده‌های ظرفیت جذب استفاده شد (نمودار مربوطه ارائه نشده است). نتایج ارائه شده در جدول ۲ ویژگی‌های جذب یون‌های فلزی کروم بر روی جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ را نشان می‌دهد که با هر دو مدل تطابق خوبی دارد اما بیشتر منطبق بر مدل لانگمیر است که ممکن است به دلیل توزیع یکنواخت سایت‌های فعال جذب در سطح جاذب باشد؛ زیرا فرض مدل لانگمیر این است که سطح جاذب یکنواخت است و همه سایت‌های جذب از انرژی برابر برای جذب برخوردار هستند [۳۸]. دلیل اصلی این تمایل برهم‌کنش الکتروستاتیک بین ملکول‌های جاذب و جذب شونده است. به علاوه بین گروه‌های آمینی و یون‌های فلزات سنگین برهم‌کنش هیدروفوبیک نیز وجود دارد [۴۴]. بیشترین ظرفیت جذب (q_{\max}) پیش‌بینی شده برای یون‌های کروم $94/50$ میلی‌گرم در گرم است. در این پژوهش از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برای بررسی سرعت جذب یون‌های فلزی کروم استفاده شد. نتایج، برازش داده‌های تجربی به دست آمده سینتیک جذب با مدل سینتیکی خطی شبه درجه اول را نشان داد. درجه توافق بین داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی شده با مدل با استفاده از ضریب تبیین تعیین شد که نتایج مربوط به آن به همراه پارامترهای مدل در جدول ۳ ارائه شده است. ضریب تبیین نسبتاً بالای به دست آمده بیانگر این است که مدل می‌تواند به خوبی فعالیت سینتیکی جذب را شرح دهد. اما همان‌گونه که ملاحظه می‌شود ضریب تبیین مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است، لذا سرعت فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. برازش مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بر داده‌های تجربی نشان دهنده سرعت بالای جذب یون‌های فلزی بر روی جاذب است.

۳-۷- اثر دما بر جذب یون‌های کروم شش ظرفیتی

یکی دیگر از پارامترهای مهم در فرایند جذب، دمای محیط جذب است. پارامترهای ترمودینامیک شامل آنتالپی و آنتروپی با استفاده از مدل ون هوف و با رسم منحنی لگاریتم طبیعی ضریب توزیع k در مقابل $1/T \times 10^{-3}$ با استفاده از روابط ۵ تا ۷ محاسبه شدند و



شکل ۸- اثر غلظت اولیه یون‌های کروم شش ظرفیتی بر میزان جذب با مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر و pH برابر ۳



شکل ۹- تغییرات جذب طی زمان با مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر و pH برابر ۳ در غلظت‌های مختلف یون‌های کروم شش ظرفیتی

شش ظرفیتی، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر و pH بهینه برابر ۳ طی زمان ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و در فواصل زمانی مختلف نمونه تهیه شد. همان‌گونه که در شکل ۹ دیده می‌شود، بیشترین میزان جذب در حدود بیش از ۷۰ درصد در ۱۵ دقیقه نخست صورت گرفته است. پس از آن فرایند جذب با یک روند ثابت پیش رفته تا این که در ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که فرایند جذب بسیار سریع اتفاق افتاده است و این می‌تواند بیانگر دسترسی آسان یون‌های فلزی به سایت‌های جذب در مواد نانوحفره سنتز شده باشد. پژوهش‌های مختلف جذب با مواد جاذب مختلف تایید کننده جذب سریع فلزات سنگین بوده و در توافق با نتایج به دست آمده در پژوهش حاضر است [۳۸، ۴۱، ۴۲ و ۴۳]. به عنوان نمونه بنهامو و همکاران در پژوهشی که بر روی مواد نانوحفره MCM-41 و MCM-48 عامل دار شده با گروه‌های آمینی در جذب یون‌های کادمیم، کبالت، مس و سرب انجام دادند، نشان دادند که ۵۰ درصد جذب این

جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده برازش مدل لانگمیر و فروندلیچ بر نتایج جذب یون‌های فلزی کروم

مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر			تجربی
R^2	K_f	n	R^2	q_{max}	b	q_e (mg/gr)
۰/۸۹۴	۳۶/۸۴	۴/۸۵	۰/۹۰۱	۹۴/۵۰	۰/۲۳	۸۷/۹

جدول ۳- پارامترهای مربوط به برازش مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم بر داده‌های جذبی یون‌های فلزی کروم

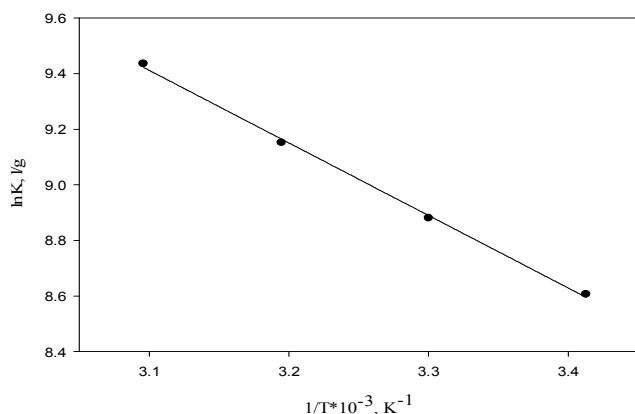
مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم			مدل سینتیکی شبه مرتبه اول			تجربی
R^2	K_2 (min^{-1})	q_{e2} (mg/gr)	R^2	$-K_1$ (min^{-1})	q_{e1} (mg/gr)	q_{ea} (mg/gr)
۰/۹۹۹	۰/۰۱۳	۸۳/۳۳	۰/۸۶۲	۰/۰۶۰	۲۶/۵۷	۸۳

q_{ea} : مقدار تجربی؛ q_{e1} و q_{e2} : مقادیر محاسبه شده؛ K_1 و K_2 : نرخ‌های ثابت

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون‌های فلزی کروم در دماهای مختلف

R^2	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			ΔS° (J/mol·K)	ΔH° (J/mol)
	۲۹۳°K	۳۰۳°K	۳۱۳°K	۳۲۳°K	
۰/۹۹۸	۴۲/۶۰	۴۴/۰۶	۴۵/۵۱	۴۶/۹۷	۱۴۵/۴۸

افزایش دما، ظرفیت جذب و در نتیجه میزان ضریب توزیع k افزایش یافته است. در مطالعه مشابهی، شهبازی و همکاران نیز با جذب یون‌های سرب، مس و کادمیم بر روی SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های آمین در دماهای مختلف دریافتند که واکنش جذب از نوع گرماگیر و خودبخودی است [۳۴]. آنها مقدار ΔG را در دمای ۲۰ درجه سلسیوس برای سرب، مس و کادمیم به ترتیب ۱۱/۷۱-، ۷/۱۴- و ۳/۵۶- کیلوژول بر مول گزارش نمودند.



شکل ۱۰- نمودار ون هوف برای جذب یون‌های فلزی کروم

نتایج مربوط به آن در جدول ۴ ارائه شده است. مقدار مثبت ΔH° نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش است [۴۵]. همچنین مقدار مثبت ΔS° نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی سیستم در مواجهه جاذب با محلول یون فلزی در طول فرایند جذب یون‌های کروم و همچنین برگشت‌ناپذیر بودن فرایند جذب است [۴۶]. مقدار منفی ΔG° بیانگر خودبخودی بودن فرایند جذب است. به علاوه، افزایش مقدار منفی ΔG° با افزایش دما نشان می‌دهد که با افزایش دما میزان خودبخودی بودن واکنش افزایش می‌یابد [۴۷]. در واقع در جذب فیزیکی، تغییرات انرژی آزاد گیبس در محدوده صفر تا ۲۰- کیلوژول بر مول است و این تغییرات برای جذب شیمیایی در محدود ۸۰- تا ۴۰۰- کیلوژول بر مول است [۴۶]. مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس به دست آمده در این مطالعه بین این دو محدوده ذکر شده است و می‌تواند بیانگر این مسئله باشد که انواع دیگر جذب همچون تبادل یونی و تشکیل کمپلکس‌های سطحی، مکانیسم‌های قالب می‌باشند.

شکل ۱۰ نمودار ون هوف را برای جذب یون‌های فلزی کروم با جاذب‌های NH₂-MCM-41 نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود شیب منحنی ون هوف منفی است که بیانگر گرماگیر بودن^۱ واکنش جذب است. بنابراین همان‌طور که از شکل مشخص است با

^۱ Exothermic

۴- نتیجه گیری

می‌رسد. نتایج به دست آمده از مطالعه ترمودینامیک بیانگر این است که فرایند جذب آنیون کروم شش ظرفیتی گرم‌گیر و خودبخودی است و با افزایش دما، میزان خودبخودی بودن واکنش افزایش می‌یابد. همچنین مقدار مثبت ΔS° نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی سیستم در مواجهه جاذب با محلول یون فلزی در مدت زمان فرایند جذب یون‌های کروم و همچنین برگشت‌ناپذیر بودن فرایند جذب است. در مجموع، بر اساس این مشاهدات می‌توان گفت که ماده نانوحفره NH₂-MCM-41 یک جاذب مناسب برای حذف آنیون کروم شش ظرفیتی از آب و پساب است و می‌تواند مقادیر زیادی از این فلز سنگین و سمی را در واحد جرم جذب نماید.

۵- قدردانی

انجام پژوهش حاضر با پشتیبانی مالی دانشگاه تربیت مدرس و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو امکان‌پذیر شده است. همچنین نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از دانشگاه صنعتی استانبول (ITU) به دلیل پشتیبانی‌های علمی و همچنین انجام آنالیزهای دستگاهی تقدیر و تشکر نمایند.

نتایج به دست آمده از آنالیزهای ساختاری TGA، BET، XRD و FT-IR نشان می‌دهد که ساختار ماده نانوحفره MCM-41 سنتز شده به صورت شش‌وجهی دویعدی 6 mm و جزو مواد متخلخل میان‌حفره است. همچنین می‌توان گفت که این ماده با موفقیت با گروه عاملی APTMS عامل‌دار شده و جاذب NH₂-MCM-41 به دست آمده است. این ماده جاذب پس از اسیدی شدن در فرایند جذب کروم شش ظرفیتی در سیستم ناپیوسته به‌کار رفت و نتایج جالب توجهی به دست آمد. نتایج جذب نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب افزایش و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد به طوری که بیشترین میزان ظرفیت جذب ۱۲۴ میلی‌گرم در گرم بوده که در مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر به دست آمد. همچنین pH برابر ۳ به عنوان pH بهینه معرفی شد. بررسی تغییرات میزان جذب با افزایش غلظت یون‌های کروم نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، درصد جذب کاهش و میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. به علاوه، جذب کروم با جاذب NH₂-MCM-41 بسیار سریع است به طوری که بیشترین میزان جذب در ۱۵ دقیقه نخست فرایند اتفاق می‌افتد و به تدریج با یک روند ثابت تا ۱۲۰ دقیقه فرایند به تعادل

۶- مراجع

1. Malkoc, E., Nuhoglu, Y., and Abali, Y. (2006). "Cr (VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves." *Chemical Engineering Journal*, 119(1), 61-68.
2. Baral, S.S., Das, N., Ramulu, T.S., Sahoo, S.K., and Das, S.N. (2008). "Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column." *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1427-1435.
3. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., and Mer'eb, M. (2002). "Selective adsorption of Cr(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents." *Adv. Environ Res.*, 6, 533-540.
4. Padma, V., Padmavathy, V., and Dhingra, S. C. (2003). "Kinetics of biosorption of cadmium on bakers yeast." *Bioresour. Technol.*, 89, 281-287.
5. Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., and Poch, J. (2006) "Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste." *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 203-211.
6. Mohan, D., and Pittman, Jr CU. (2006). "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water." *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 762-811.
7. Krishna, B.S., Murty, D.S.R., and Jai Prakash, B.S. (2001). "Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate." *Applied Clay Science*, 20 (1-2), 65-71.
8. Bayramoğlu, G., and Arıca, M.Y. (2005). "Ethylenediamine grafted poly (glycidylmethacrylate-co-methylmethacrylate) adsorbent for removal of chromate anions." *Separation and Purification Technology*, 45(3), 192-199.
9. Lam, K.F., Yeung, K.L., and McKay, G. (2007). "Selective mesoporous adsorbents for Cr₂O₇²⁻ and Cu²⁺ separation." *Microporous and Mesoporous Materials*, 100(1-3), 191-201.
10. Dai, Z.J., and JU, H. (2012). "Bioanalysis based on nanoporous materials." *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 39, 149-162.

11. Hartmann, M., and Vinu, A. (2003). "Comparison of the mechanical stability of cubic and hexagonal mesoporous molecular sieves with different pore sizes." *Studies in Surface Science and Catalysis*, 146, 285-288.
12. Soler-Illia, G.J.d.A.A., Sanchez, C., Lebeau, B., and Patarin, J. (2002). "Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures." *Chemical Reviews*, 102(11), 4093-4138.
13. Brady, R., Woonton, B., Gee, M.L., and O'Connor, A.J. (2008). "Hierarchical mesoporous silica materials for separation of functional food ingredients - A review." *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9(2), 243-248.
14. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., and Beck, J.S. (1992). "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism." *Nature*, 359 (6397), 710-712.
15. Bhagiyalakshmi, M., Yun, L.J., Anuradha, R., and Jang, H.T. (2010). "Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting." *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1-3), 928-938.
16. Ho, K.Y., McKay, G., and Yeung, K.L. (2003). "Selective adsorbents from ordered mesoporous silica." *Langmuir*, 19(7), 3019-3024.
17. Li, J., Miao, X., Hao, Y., Zhao, J., Sun, X., and Wang, L. (2008). "Synthesis, amino-functionalization of mesoporous silica and its adsorption of Cr(VI)." *Journal of Colloid and Interface Science*, 318(2), 309-314.
18. Zhao, D., Peidong, Y., Qisheng, H., Bradley, F. C., and Galen D.S. (1998). "Topological construction of mesoporous materials." *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3(1), 111-121.
19. Ghorbani, F., Younesi, H., Ghasempouri, S.M., Zinatizadeh, A.A., Amini, M., and Daneshi, A. (2008). "Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*." *Chemical Engineering Journal*, 145(2), 267-275.
20. Chen, C., and Wang, X. (2006). "Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(26), 9144-9199.
21. Wang, X., Chen, C., Hu, W., Ding, A., Xu, D., and Zhou, X. (2005). "Sorption of ²⁴³Am(III) to multiwall carbon nanotubes." *Environmental Science and Technology*, 39(8), 2856-2860.
22. Yang, X., and Al-Duri, B. (2005). "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon." *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1), 25-34.
23. Aguado, J., Arsuaga, J.M., Arencibia, A., Lindo, M., and Gascón, V. (2009). "Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica." *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 213-221.
24. Wan, Y., and Yuan, D. (2007). "On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates." *Chemical Reviews*, 107(7), 2821-2860.
25. Benhamou, A., Baudu, M., Derriche, Z., and Basly, J.P. (2009). "Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48." *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1001-1008.
26. Hadi, N., Lau, C.G., Salasiah, E., and Halimatun, H. (2004). "Quantitative measurement of a mixture of mesophases cubic MCM-48 and hexagonal MCM-41 by ¹³C CP/MAS NMR." *Materials Letters*, 58, 1971-1974.
27. Yokoi, T., Yoshitake, H., and Tatsumi, T. (2004). "Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes." *Journal of Materials Chemistry*, 14(6), 951-957.
28. Hui, K.S., and Chao, C.Y.H. (2006). "Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH." *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 1135-1148.
29. Zhao, X.S., Lu, G.Q., and Millar, G.J. (1996). "Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(7), 2075-2090.

30. Da'na, E., and Sayari, A. (2011). "Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties." *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 445-453.
31. Shahbazi, A., Younesi, H., and Badiei, A. (2012). "Batch and fixed-bed column adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution onto functionalised SBA-15 mesoporous silica." *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(4), 739-750.
32. Alothman, Z.A., Apblett, A.W. (2010). "Metal ion adsorption using polyamine-functionalized mesoporous materials prepared from bromopropyl-functionalized mesoporous silica." *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 581-590.
33. Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., and Guo, S. (2008). "Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies." *Industrial Crops and Products*, 28(3), 294-302.
34. Shahbazi, A., Younesi, H., and Badiei, A. (2011). "Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column." *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 505-518.
35. An, D., Guo, Y., Zhu, Y., and Wang, Z. (2010). "A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas." *Chemical Engineering Journal*, 162(2), 509-514.
36. Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J. (2000). "A simple method for production of pure silica from rice hull ash." *Bioresource Technology*, 73(3), 257-562.
37. Zhao, H., Hu, J., Wang, J., Zhou, L., and Liu, H. (2007). "CO₂ capture by the amine-modified mesoporous materials." *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23(6), 801-806.
38. Heidari, A., Younesi, H., 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." *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 70-79.
39. Mercuri, L.P., Matos, J.R., Li, Z., and Jaroniec, M. (2006). "Comparative thermogravimetric and adsorption study of highly ordered mesoporous materials." *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(1), 377-380.
40. Yoshitake, H., Yokoi, T., and Tatsumi, T. (2002). "Adsorption of chromate and arsenate by amino-functionalized MCM-41 and SBA-1." *Chemistry of Materials*, 14(11), 4603-4610.
41. Anwar, J., Shafique, U., Waheed, U. Z., Salman, M., Dar, A., and Anwar, S. (2010). "Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana." *Bioresource Technology*, 101(6), 1752-1755.
42. Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A., and Seyedeyn-Azad, F. (2004). "Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve." *Separation and Purification Technology*, 40(3), 285-295.
43. Jiang, M-Q., Jin, X-Y., Lu, X-Q., and Chen, Z-L. (2010). "Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay." *Desalination*, 252(1-3), 33-39.
44. Adamczyk, Z., and Warszynski, P. (1996). "Role of electrostatic interactions in particle adsorption." *Advances in Colloid and Interface Science*, 63, 141-149.
45. Liu, Y., and Xu, H. (2007). "Equilibrium, thermodynamics and mechanisms of Ni²⁺ biosorption by aerobic granules." *Biochemical Engineering Journal*, 35(2), 174-182.
46. Chen, H., Zhao, J., Dai, G., Wu, J., and Yan, H. (2010). "Adsorption characteristics of Pb(II) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen *Cinnamomum camphora* leaves." *Desalination*, 262(1-3), 174-182.
47. Xin, X., Wei, Q., Yang, J., Yan, L., Feng, R., Chen, G., DU, B., and Li, H. (2012). "Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles." *Chemical Engineering Journal*, 184, 132-140.