



شماره:.....

تاریخ:.....

پیوست:.....

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

**ماده ۱)** در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) های خود، مراتب را قبلاً به مرکز نشر دانشگاه اطلاع دهد.

**ماده ۲)** در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:  
( ( کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته محیط زیست است که در سال ۱۳۸۸ در دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور به راهنمایی جناب آقای دکتر حبیب الله یونسی و زهرا مهربان از آن دفاع شده است.))

**ماده ۳)** به منظور جبران بخشی از هزینه های نشریات دانشگاه تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به مرکز نشر دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

**ماده ۴)** در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه نماید.

**ماده ۵)** دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند، به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

**ماده ۶)** اینجانب اقدس حیدری دانشجوی رشته محیط زیست در مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.



دانشگاه تربیت مدرس  
دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی  
گروه محیط زیست  
پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت آلی - معدنی کیتوسان و NH<sub>2</sub>-MCM-41 در شبکه پلی -  
سولفان برای حذف یون‌های نیکل، کادمیم و سرب از محلول آبی

استاد راهنما:  
دکتر حبیب الله یونسی  
دکتر زهرا مهربان

نگارش:  
اقدس حیدری

تابستان ۱۳۸۸

## فهرست مطالب

صفحه	
i	تقدیم
ii	سپاسگزاری
iii	فهرست مطالب
Vi	فهرست جدول ها
Vii	فهرست شکل ها
Ix	چکیده فارسی
x	چکیده انگلیسی
۱	مقدمه و کلیات -۱-۱
۲	مواد میان حفره -۲-۱
۵	روش های عامل دار کردن مواد سیلیکای میان حفره -۳-۱
۵	سنتر پیوندی تکمیلی -۱-۳-۱
۵	سنتر مستقیم -۲-۳-۱
۶	اورگانوسیلیکاهای تناوبی -۱-۳-۱
۷	پلیمرهای زیستی -۴-۱
۸	بیان مسئله -۵-۱
۱۰	اهداف تحقیق -۶-۱
۱۰	سوالات تحقیق -۷-۱
۱۰	فرضیه ها / پیش فرض ها -۸-۱
۱۲	مقدمه -۱-۲
۱۲	جذب سطحی انتخابی -۲-۲
۱۳	جاذب های سطحی معدنی -۳-۲
۱۷	جاذب های سطحی آلی -۴-۲
۲۰	جاذب سطحی هیبرید آلی - معدنی -۵-۲
۲۱	ارزیابی عملکرد جذب -۶-۲
۲۱	مدل های سینیتیک جذب -۱-۶-۲
۲۱	مدل شبه درجه یک -۲-۶-۲
۲۲	مدل شبه درجه دو -۳-۶-۲
۲۲	مدل ایزوترم لانگمایر -۴-۶-۲
۲۳	مدل همدمای فرندلیخ -۵-۶-۲
۲۳	مدل توماس -۶-۶-۲
۲۴	مدل یان -۷-۶-۲
۲۵	مقدمه -۱-۳
۲۵	مواد شیمیایی -۲-۳
۲۶	سنتر MCM-41 -۳-۳

۲۶	سنتز NH <sub>2</sub> -MCM-41	-۴-۳
۲۷	سنتز نانوذرات MCM-41	-۴-۳
۲۸	سنتز نانوذرات NH <sub>2</sub> -MCM-41	-۵-۳
۲۸	سنتز نانوذرات کیتوسان	-۶-۳
۲۹	سنتز مهره های نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات کیتوسان و نانوذرات NH <sub>2</sub> -MCM-41 در شبکه پلی سولفان	-۷-۳
۳۰	تعیین مشخصات MCM-41، NH <sub>2</sub> -MCM-41، نانوذرات MCM-41 و NH <sub>2</sub> -MCM-41 و نانوذرات کیتوسان	-۸-۳
۳۰	طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)	-۱-۸-۳
۳۰	میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (SEM)	-۲-۸-۳
۳۰	طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)	-۳-۸-۳
۳۰	آزمون BET	-۴-۸-۳
۳۱	تهیه محلول‌های یون‌های فلزی	-۹-۳
۳۱	آزمایشات جذب سطحی زیستی در سیستم ناپیوسته	-۱۰-۳
۳۱	جذب مخلوط یون‌های فلزی توسط میان حفره MCM-41	-۱-۱۰-۳
۳۲	جذب مخلوط یون‌های فلزی توسط میان حفره NH <sub>2</sub> -MCM-41	-۲-۱۰-۳
۳۲	جذب مخلوط یون‌های فلزی توسط نانوذرات میان حفره های MCM-41 و NH <sub>2</sub> -MCM-41	-۳-۱۰-۳
۳۳	جذب مخلوط یون‌های فلزی توسط کیتوسان	-۴-۱۰-۳
۳۳	جذب مخلوط یون‌های فلزی توسط نانوذرات کیتوسان	-۵-۱۰-۳
۳۳	آزمایشات جذب سطحی زیستی در سیستم پیوسته	-۱۱-۳
۳۵	رسم منحنی کالیبراسیون (AAS)	-۱۲-۳
۳۶	آنالیز اولیه داده‌ها در نرم افزار	-۱۳-۳
۳۶	آنالیز داده‌ها در سیستم ناپیوسته	-۱-۱۳-۳
۳۶	آنالیز داده‌ها در سیستم پیوسته	-۲-۱۳-۳
۳۹	مقدمه	-۱-۴
۳۹	جاذب سطحی معدنی	-۲-۴
۳۹	الگوهای XRD مواد سنتز شده مزوحفره	-۱-۲-۴
۴۰	FT-IR	-۲-۲-۴
۴۱	تصاویر SEM از نانوذرات MCM-41	-۳-۲-۴
۴۲	آنالیز BET	-۴-۲-۴
۴۶	تاثیر غلظت اولیه یون‌های فلزی بر روی میزان جذب سطحی فلز توسط NH <sub>2</sub> -MCM-41	-۶-۲-۴
۴۸	تاثیر مقدار جاذب بر روی میزان جذب یون‌های فلزی	-۷-۲-۴
۵۰	تاثیر زمان تماس بر میزان جذب یون‌های فلزی توسط میان حفره NH <sub>2</sub> -MCM-41	-۸-۲-۴
۵۱	مطالعات سینتیک جذب	-۹-۲-۴
۵۲	معادله شبه درجه یک	-۱-۹-۲-۴
۵۳	معادله شبه درجه دو	-۲-۹-۲-۴

۵۵	مطالعات تعادلی جذب زیستی	۱۰-۲-۴
۵۵	مدل همدمای لانگمایر	۱-۱۰-۲-۴
۵۸	مدل همدمای فرندلیخ	۲-۱۰-۲-۴
۵۸	جاذب آلی	۳-۴
۵۸	طیف IR نانوذرات کیتوسان	۱-۳-۴
۵۹	تصاویر SEM از نانوذرات کیتوسان	۲-۳-۴
۶۰	تاثیر pH بر جذب یون‌های نیکل، کادمیم و سرب توسط نانوذرات کیتوسان	۳-۳-۴
۶۲	تاثیر غلظت اولیه محلول بر جذب نیکل، کادمیم و سرب با نانوذرات کیتوسان	۴-۳-۴
۶۳	تاثیر مقدار جاذب بر جذب یون‌های نیکل، کادمیم و سرب توسط نانوذرات کیتوسان و کیتوسان	۵-۳-۴
۶۵	مطالعات تعادلی جذب زیستی	۶-۳-۴
۶۵	مدل همدمای لانگمایر و فرندلیخ	۱-۶-۳-۴
۶۸	سینتیک‌های جذب نانوذرات کیتوسان	۷-۳-۴
۶۸	معادله شبه درجه دو	۱-۷-۳-۴
۷۱	جاذب هیبریدی نانوذرات کیتوسان و نانوذرات NH <sub>2</sub> -MCM-41	۴-۴
۷۱	تاثیر غلظت اولیه یون‌های فلزی در سیستم پیوسته	۱-۴-۴
۷۳	تاثیر شدت جریان بر میزان جذب یون‌های فلزی در سیستم پیوسته	۲-۴-۴
۷۶	تاثیر ارتفاع ستون بر میزان جذب یون‌های فلزی در سیستم پیوسته	۳-۴-۴
۷۸	مقایسه تاثیر نوع جاذب بر میزان جذب	۴-۴-۴
۷۸	بررسی تطابق جذب با مدل یان و توماس	۵-۴-۴
۸۲	نتیجه گیری کلی	۶-۴-۴
۸۲	پیشنهادات	۷-۴-۴
۸۴	منابع	

## فهرست جدول ها

صفحه		
۱۵	جذب تعدادی از فلزات سنگین توسط $\text{MCM-41}$ برحسب گروه عاملی، pH، مقدار جاذب، ظرفیت جاذب و زمان تماس	جدول ۱-۲
۱۹	جذب تعدادی از فلزات سنگین با کیتوسان برحسب pH و ظرفیت جذب	جدول ۲-۲
۴۳	پارامترهای مربوط به $\text{MCM-41}$ سنتز شده	جدول ۱-۴
۵۳	مقایسه جذب سطحی یون های فلزات نیکل، کادمیم و سرب در مدل های شبه درجه یک و دو	جدول ۲-۴
۵۶	ثابت های همدمای لانگمایر و فرندلیچ برای جذب یون های نیکل، کادمیم و سرب توسط $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$	جدول ۳-۴
۵۷	مقایسه ظرفیت جذب جاذب های $\text{MCM-41}$ و سایر نانوحفره ها	جدول ۴-۴
۶۶	مشخصات فیزیکی و شیمیایی یون های نیکل، کادمیم و سرب	جدول ۵-۴
۶۷	مقایسه ماکزیمم ظرفیت جذب نیکل، کادمیم و سرب در سیستم یک عنصره و چند عنصره	جدول ۶-۴
۶۷	ثابت های مدل لانگمایر و فرندلیچ برای جذب یون های نیکل، کادمیم و سرب	جدول ۷-۴
۷۰	پارامترهای معادله شبه درجه دو برای جذب یون های نیکل، کادمیم و سرب	جدول ۸-۴
۷۳	ویژگی های جذب یون های فلزی در شدت جریان، ارتفاع ستون و غلظت اولیه متفاوت	جدول ۹-۴
۸۰	پارامترهای مدل یان و توماس برای یون های نیکل، کادمیم و سرب	جدول ۱۰-۴

## فهرست شکل ها

صفحه		
۵		
۳	شکل ساختارهای (الف) MCM-41 (ب) MCM-48 (ج) MCM-50	شکل ۱-۱
۴	طرحی از تک لایه های خود آرا روی سطح سیلیس های میان حفره (SAMMs)	شکل ۱-۲
۴	شماتیکی از ایجاد کمپلکس بین لیگاند و یون فلز	شکل ۱-۳
۶	روش های عامل دار کردن سیلیکاهای میان حفره	شکل ۱-۴
۷	ساختار شیمیایی کیتین و کیتوسان	شکل ۱-۵
۲۷	طرح مکانیسم تهیه NH <sub>2</sub> -MCM-41 در حضور میان حفره MCM-41 و معرف ۳- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان.	شکل ۱-۳
۲۹	طرح تشکیل نانوذرات کیتوسان	شکل ۲-۳
۳۴	طرح سیستم پیوسته جذب	شکل ۳-۳
۳۵	منحنی کالیبراسیون اندازه گیری فلزات سنگین توسط دستگاه جذب اتمی	شکل ۳-۴
۳۸	نمونه ای از نمودارهای ترسیم شده با نرم افزار Matlab و معادلات استفاده شده برای محاسبه سطح زیر منحنی breakthrough	شکل ۳-۵
۴۰	الگوی XRD میان حفره های (a) NH <sub>2</sub> -MCM-41، (b) MCM-41 و (c) نانوذرات MCM-41	شکل ۱-۴
۴۱	طیف FT-IR مواد میان حفره (a) MCM-41 (b) NH <sub>2</sub> -MCM-41 (c) نانوذرات MCM-41 (d) نانوذرات NH <sub>2</sub> -MCM-41	شکل ۲-۴
۴۲	تصاویر SEM از نانوذرات MCM-41	شکل ۳-۴
۴۲	نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه نانوذره میان حفره MCM-41	شکل ۴-۴
۴۴	تاثیر مقادیر pH بر درصد جذب یون های فلزات نیکل، کادمیم و سرب بوسیله NH <sub>2</sub> -MCM-41 در غلظت اولیه ۵۰ mg/l و مقدار جاذب ۵ g/l	شکل ۵-۴
۴۷	تاثیر غلظت اولیه یون های فلزات کادمیم، نیکل و سرب بر میزان جذب سطحی بوسیله NH <sub>2</sub> -MCM-41 در pH ۵ و مقدار جاذب ۵ g/l	شکل ۶-۴
۴۹	تاثیر مقدار جاذب بر جذب سطحی یون های فلزات (الف) کادمیم، (ب) نیکل و (ج) سرب بوسیله NH <sub>2</sub> -MCM-41 در pH ۵ و غلظت اولیه فلز ۵۰ mg/l	شکل ۷-۴
۵۱	تاثیر مدت زمان تماس جاذب بر میزان جذب یون های فلزات نیکل، کادمیم و سرب بوسیله NH <sub>2</sub> -MCM-41، pH ۵ و مقدار جاذب ۵ g/l	شکل ۸-۴
۵۲	مدل خطی شبه درجه یک (الف) نیکل (ب) کادمیم در غلظت های ۷۰-۱۰ mg/l	شکل ۹-۴
۵۴	مدل خطی شبه درجه دو (الف) کادمیم (ب) سرب در غلظت های ۷۰-۱۰ mg/l	شکل ۱۰-۴
۵۵	مدل همدمای لانگمایر برای جذب یون های نیکل، کادمیم و سرب با NH <sub>2</sub> -MCM-41	شکل ۱۱-۴
۵۸	مدل همدمای فرنللیخ یون های نیکل، کادمیم و سرب توسط NH <sub>2</sub> -MCM-41	شکل ۱۲-۴
۵۹	طیف IR (a) کیتوسان (b) نانوذرات کیتوسان	شکل ۱۳-۴
۶۰	تصویر SEM از نانوذرات کیتوسان	شکل ۱۴-۴



۶۰	توزیع اندازه نانوذرات کیتوسان	شکل ۴-۱۵
۶۲	تأثیر pH بر میزان جذب یون‌های نیکل، کادمیم و سرب توسط نانوذرات کیتوسان در غلظت اولیه ۵۰ mg/l و مقدار جاذب ۵ g/l	شکل ۴-۱۶
۶۳	تأثیر غلظت اولیه محلول بر جذب نیکل، کادمیم و سرب با نانوذرات کیتوسان	شکل ۴-۱۷
۶۴	تأثیر جذب یون‌های فلزی (الف) کادمیم (ب) نیکل (ج) سرب با کیتوسان و نانوذرات کیتوسان در غلظت اولیه ۵۰ mg/l و pH ۵	شکل ۴-۱۸
۶۶	هم‌دمای لانگمایر و فرندلیخ برای یون‌های نیکل، کادمیم و سرب توسط نانوذرات کیتوسان	شکل ۴-۱۹
۶۹	معادله شبه درجه دو برای (الف) کادمیم (ب) نیکل (ج) سرب توسط نانوذرات کیتوسان	شکل ۴-۲۰
۷۲	منحنی breakthrough در غلظت‌های مختلف برای یون‌های (الف) نیکل (ب) کادمیم (ج) سرب	شکل ۴-۲۱
۷۵	تأثیر شدت جریان بر جذب یون‌های (الف) نیکل، (ب) سرب و (ج) کادمیم	شکل ۴-۲۲
۷۷	تأثیر ارتفاع ستون بر جذب یون‌های (الف) سرب (ب) کادمیم (ج) نیکل	شکل ۴-۲۳
۷۸	درصد حذف یون‌های نیکل، کادمیم و سرب بوسیله نانوذرات کیتوسان، نانوذرات-NH <sub>2</sub> MCM-41 و جاذب هیبرید	شکل ۴-۲۵
۷۹	مدل توماس برای یون‌های فلزی (الف) کادمیم (ب) نیکل (ج) سرب	شکل ۴-۲۵
۸۱	مدل یان برای یون‌های فلزی (الف) نیکل (ب) کادمیم (ج) سرب	شکل ۴-۲۶

## خلاصه

در این مطالعه، پژوهشی بر تصفیه فاضلاب‌های آلوده به یون‌های نیکل، کادمیم و سرب با فرآیند جذب سطحی انتخابی توسط جاذب‌های معدنی، آلی در سیستم ناپیوسته و هیبرید آلی-معدنی در سیستم پیوسته صورت گرفته است. گروهی از جاذب‌های سیلیکاتی میان حفره تحت عنوان MCM-41-NH<sub>2</sub>، MCM-41، نانوذرات MCM-41 و نانوذرات NH<sub>2</sub>-MCM-41 که دارای مساحت سطح بالایی می‌باشند سنتز شدند و برخی از گروه‌های عاملی سطحی آنها توسط گروه‌های آمین اصلاح شدند. حذف یون‌های نیکل، کادمیم و سرب در مخلوط سه‌تایی با جاذب‌های مواد میان حفره بررسی شد. نتایج نشان دادند که غلظت اولیه فلز، مقدار جاذب، pH و زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی موثر می‌باشند. طبق آزمایشات صورت گرفته، NH<sub>2</sub>-MCM-41 بیشترین کارایی را برای حذف یون‌های مذکور داشت. رفتار جذب یون‌های مذکور با مدل لانگمایر و فرندلیخ بررسی شد. بر طبق مدل لانگمایر، ماکزیم ظرفیت جذب یون‌های نیکل، کادمیم و سرب توسط NH<sub>2</sub>-MCM-41 به ترتیب ۱۲/۳۶، ۱۸/۲۵ و ۵۷/۷۴ mg/g بدست آمد. بعلاوه جذب یون‌های نیکل، کادمیم و سرب توسط جاذب آلی (کیتوسان و نانوذرات کیتوسان) در سیستم ناپیوسته بررسی شد. نانوذرات کیتوسان از بسیار شدن متاکریلیک‌اسید در محلول کیتوسان سنتز شد. تاثیر پارامترهای غلظت اولیه فلز، مقدار جاذب، pH و زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. ماکزیم ظرفیت جذب بدست آمده از مدل لانگمایر برای سرب، کادمیم و نیکل به ترتیب برابر ۴۲/۲۱، ۲/۲۱ و ۱/۸۶ mg/g بود. جذب یون‌های مذکور با NH<sub>2</sub>-MCM-41 و نانوذرات کیتوسان با معادله شبه درجه یک و دو ارزیابی شد. در نهایت حذف یون‌های نیکل، کادمیم و سرب از فاضلاب مصنوعی با نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات NH<sub>2</sub>-MCM-41 و کیتوسان در سیستم پیوسته بررسی گردید. پارامترهای ارتفاع ستون، شدت جریان و غلظت اولیه یون فلزی بر جذب یون‌های فلزی در سیستم پیوسته موثر می‌باشند. مدل توماس و یان برای توصیف جذب یون‌های نیکل، کادمیم و سرب استفاده گردید. مشخصات جاذب‌های سنتز شده با طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (SEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، آزمون BET آنالیز گردید.

واژگان کلیدی: NH<sub>2</sub>-MCM-41، نانوذرات کیتوسان، یون‌های فلزی، جذب سطحی انتخابی، ایزوترم

## فصل ۱

### مقدمه و کلیات

#### ۱-۱- مقدمه

نانوفناوری روشی جدید است که تمام دنیا را فرا گرفته است و به تعبیر دقیق‌تر نانوفناوری بخشی از آینده نیست بلکه همه آینده است. نانوفناوری توانمندی تولید مواد، ابزارها و سیستم‌های جدید با در دست گرفتن کنترل در سطوح ملکولی و اتمی و استفاده از خواص است که در آن سطوح ظاهر می‌شود. در واقع نانوفناوری یک رشته جدید نیست، بلکه رویکردی جدید در تمام رشته‌هاست. تاثیرات فناوری نانو بر محیط زیست، از جنبه‌های مختلف قابل بررسی است. در حال حاضر، موارد متعددی از کاربردهای مواد نانوساختار در حفظ محیط زیست، از قبیل نانوفیلتر (برای تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی)، نانوپودرها (برای تصفیه‌ی گازهای خروجی از خودروها و واحدهای صنعتی) و نانوتیوپها (برای ذخیره‌سازی سوخت کاملاً تمیز هیدروژن) را برشمرد. آلاینده‌های یون‌های فلزات سنگین در پساب خروجی صنایعی از جمله کارخانه‌های آبکاری، عملیات معدن‌کاری، دباغی و غیره وجود دارد. خاک اطراف اکثر پایگاه‌های نظامی، آلوده به یون‌های فلزات سنگین است که ریسکی برای آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی می‌باشد. برخی از یون‌های فلزی مربوط به این فعالیت‌ها کادمیم (Cd)، سرب (Pb)، کروم (Cr) و جیوه (Hg) می‌باشد [۱]. یون‌های فلزات سمی سرطان‌زا، جهش‌زا، اغلب ناقص‌الخلق<sup>۱</sup> هستند. بعد از رهاسازی در محیط زیست، در زنجیره غذایی تجمع پیدا می‌کنند و به مدت طولانی در محیط پایداری [۲]. علاوه بر دلایل سلامتی و زیست محیطی، تمایل اقتصادی قوی برای حذف و بازیافت یون‌های فلزات سنگین و گران قیمت از آب و فاضلاب وجود دارد. با بهره‌گیری از دانش و فناوری نانو می‌توان از رهاسازی آلاینده‌ها به محیط زیست جلوگیری کرد و روش نوینی برای بازیافت آنها بکارگرفت.

#### ۱-۲- مواد میان حفره

<sup>1</sup> Teratogenic

مواد منفذ دار<sup>۲</sup> طبق طبقه‌بندی IUPAC<sup>۳</sup> بر اساس اندازه قطر داخلی منافذ به سه گروه ریز حفره (>۲nm)، میان حفره (۲ تا ۵۰nm) و بزرگ حفره (<۵۰nm) دسته‌بندی می‌شوند. مواد سیلیکای میان حفره برای اولین بار در سال ۱۹۹۲ سنتز شدند که برخی از این میان حفره‌ها شامل SBA<sup>۴</sup>، M41S<sup>۵</sup>، FSM<sup>۶</sup> و HMS<sup>۷</sup> هستند. مواد میان حفره M41S با میسل‌های<sup>۸</sup> دترژنت‌های آمونیوم چهارگانه به عنوان قالب<sup>۹</sup> تهیه می‌شوند که اندازه و آرایش حفره‌ها در طول شرایط سنتز با انتخاب دقیق سورفاکتانت، کنترل می‌شود. بر طبق مقدار قالب و سایر فاکتورهای درگیر در شرایط سنتز ساختارهای MCM-41 شش گوشه، MCM-48 مکعبی و MCM-50 لایه لایه تهیه می‌شوند (شکل ۱-۱). با تغییر طول دنباله هیدروفوبیک ملکول سورفاکتانت، قطر حفره تنظیم می‌شود.

MCM-41<sup>۱۰</sup> گروهی از مواد میان حفره هستند که قطر تخلخل آنها از ۱/۵ تا ۱۰nm قابل تنظیم است. ویژگی بارز این مواد عبارتند از: داشتن حفراتی با شکل منظم و تعریف شده (هگزگونال - استوانه‌ای)، توزیع اندازه حفره‌های باریک، قابلیت تنظیم قطر حفره، حجم زیاد حفره (۰/۶cm<sup>۳</sup>/g)، ظرفیت جذب و مساحت سطح بسیار زیاد (۷۰۰-۱۵۰۰m<sup>۲</sup>/g)، تعداد زیاد گروه‌های OH (سیلانول) داخل حفره‌ها (۰/۶۰ تا ۰/۴۰)، واکنش‌پذیری سطحی زیاد و سهولت تغییر در خواص سطحی [۳]. عضو دیگر خانواده میان حفره SBA-15 می‌باشد. این مواد با میسل‌های کوپلیمر non-ionic amphiphic triblock بعنوان قالب ساخته شده‌اند که دارای ساختار شش گوشه بوده و مساحت سطح آن تا حدی کوچکتر از M41S می‌باشد و پایداری مکانیکی و هیدروترمال آن بهتر از MCM-41 است. قطر حفره‌های این ترکیب میان حفره بین ۵ تا ۲۰ نانومتر بوده که با تغییر دما و قالب نیز قابل تغییر می‌باشد [۴].

<sup>2</sup> Porous Materials

<sup>3</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry

<sup>4</sup> Santa Barbara Amorphous no. 15

<sup>5</sup> Mesoporous silica molecular sieve

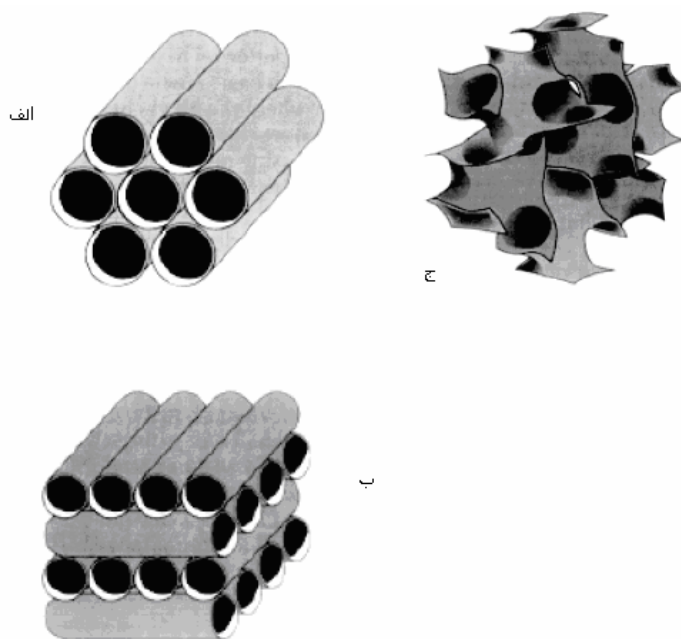
<sup>6</sup> Folded-sheet mesoporous material

<sup>7</sup> Hexagonal Mesoporous silica

<sup>8</sup> Micelles

<sup>9</sup> Template

<sup>10</sup> Mobil Catalytic Material no. 41



شکل ۱-۱- شکل ساختارهای (الف) MCM-41 (ب) MCM-48 (ج) MCM-50

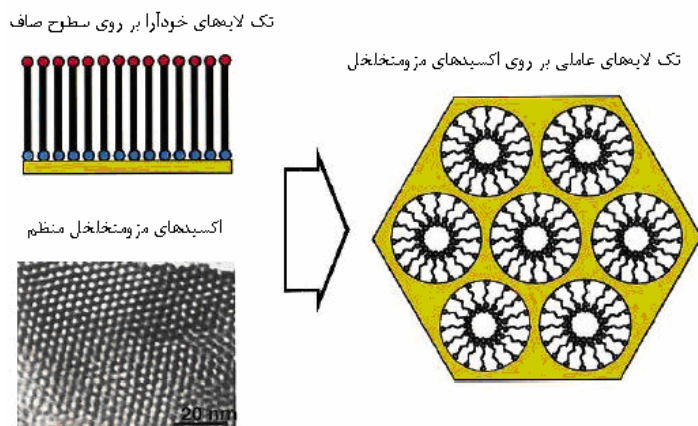
سیلیکاهای **میان حفره** قابلیت کاربرد در زمینه‌های کاتالیزور، محیط زیست (جاذب و سنسور)، نانوفناوری و بیوتکنولوژی دارند، که این امر به علت مساحت سطح زیاد، ساختار معین، توزیع اندازه حفره‌های باریک، اندازه حفره بزرگ و سازگاری زیستی آنها می‌باشد [۵].

اخیراً، طبقه جدیدی از مواد هیبریدی **میان حفره** بر پایه تک لایه‌های خود آرا<sup>۱۱</sup> (ملکول‌های عامل‌دار) که با **تکیه گاه**<sup>۱۲</sup> **میان حفره** به طور کوالانسی پیوند برقرار کرده‌اند، توسعه یافته‌اند. این مولکول‌های عاملی به **تکیه گاه میان حفره** اتصال داده شده‌اند. مواد هیبریدی نانو ساختار که از **اتصال** تک لایه‌های خود آرا روی **تکیه گاه‌های میان حفره ایجاد می‌شوند**، SAMMs<sup>۱۳</sup> نامیده می‌شوند (شکل ۱-۲). مواد هیبریدی **میان حفره** انتخاب‌پذیری و ظرفیت جذب استثنایی برای یون‌های فلزی دارند [۶، ۷].

<sup>۱۱</sup> - Self-Assembled monolayer

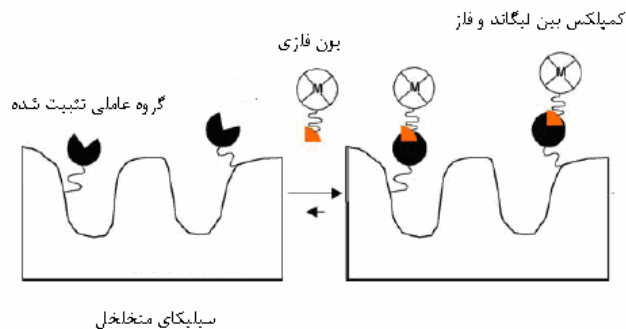
<sup>۱۲</sup> - Support

<sup>۱۳</sup> Self-assembled Monolayer on Mesoporous Supports



شکل ۱-۲- طراحی از تک‌لایه‌های خودآرا روی سطح سیلیس‌های میان حفره (SAMMs)

از بین کاربردهای عمده مواد سیلیکای میان حفره عامل‌دار شده، حذف یون‌های فلزات سنگین موضوع مهمی می‌باشد. این جاذب‌های جدید ظرفیت جذب بالایی را نشان دادند، چون مقادیر بالایی گروه عاملی به واسطه بدنه یکنواخت حفره‌های سیلیکاهای میان حفره، برای گونه‌های فلزی در دسترس می‌باشد که می‌توانند با یون‌های فلزی کمپلکس تشکیل دهند (شکل ۱-۳). گروه‌های عاملی تیول (تمایل زیادی برای ایجاد کمپلکس با Hg) و گروه‌های آمین (تمایل زیادی برای ایجاد کمپلکس با Cu، Ni، Cr و Zn) در این زمینه استفاده شده‌اند. پیش ماده‌های <sup>14</sup>MPTMS، <sup>15</sup>MPTES، <sup>16</sup>APTMS و <sup>17</sup>APTES منابع آلی مناسبی برای سنتز سیلیس‌های میان حفره عامل‌دار تیول و آمین هستند.



شکل ۱-۳- شماتیکی از ایجاد کمپلکس بین لیگاند و یون فلزی

<sup>14</sup> Methacryloxypropyltrimethoxysilane

<sup>15</sup> methacryloxypropyltriethoxysilane

<sup>16</sup> 3-aminopropyltrimethoxysilane

<sup>17</sup> 3-aminopropyltriethoxysilane

### ۱-۳- روش‌های عامل‌دار کردن مواد سیلیکای میان حفره

#### ۱-۳-۱- سنتز پیوندی تکمیلی<sup>۱۸</sup>

این روش ابتدا به وسیله kresge و همکاران و kuroda و همکاران که مواد سیلیکای میان حفره M41S و FSM-16 را کشف کردند، گزارش شده است [۸، ۹]. در این روش ابتدا مواد سیلیکای میان حفره با روش معمول قالب‌گذاری سورفاکتانت تهیه می‌شود. بعد از حذف سورفاکتانت، گروه‌های عاملی سیلانول موجود در سطح حفره‌ها با پیش‌ماده اورگانوسیلان (OR, NH<sub>2</sub>, X=Cl, F-SiX<sub>3</sub>) برای وارد کردن گروه‌های عاملی F واکنش می‌دهد. کارایی این روش به شدت به تعداد، واکنش‌پذیری و دسترس‌پذیری گروه‌های سیلانول، ماهیت عناصر پیوندی و شرایط آزمایش بستگی دارد. این روش برای پیوستن گروه‌های عاملی به تکیه گاه‌های میان حفره و تهیه تک لایه های خودآر (SAMMs) بسیار گسترش یافته است. این روش منجر به وارد کردن گروه عاملی آلی زیادی می‌شود. وقتی مواد سیلیکای میان حفره در شرایط اسیدی تهیه می‌شوند، این روش کاربرد بیشتری دارد [۱۰].

#### ۱-۳-۲- سنتز مستقیم<sup>۱۹</sup>

فرآیند عامل‌دار کردن مستقیم بر پایه تراکم همزمان<sup>۲۰</sup> پیش‌ماده سیلیکای و پیش‌ماده اورگانوتری‌آلکوکسی‌سیلان<sup>۲۱</sup> در شرایط بازی، اسیدی و خنثی می‌باشد. در این فرآیند پیش‌ماده اورگانوسیلان نقشی دو برابر برای تشکیل اسکلت پایه سیلیکایی و نگه‌داشتن گروه آلی به بدنه دارد. حضور گروه‌های عاملی آلی در ساختار جامدات سنتز شده، حذف سورفاکتانت را در شرایط ملایم ایجاب می‌کند. اگرچه برخی از گروه‌های عاملی اجازه می‌دهند که از روش تکلیس<sup>۲۲</sup> کردن با دمای ملایم استفاده شود اما روش حذف شیمیایی، روش بهتری می‌باشد. بر طبق ماهیت سورفاکتانت و فرآیند سنتز شده، روش شیمیایی با رفلکس کردن در EtOH/HCl یا EtOH با استفاده از روش Soxhlet یا در

<sup>18</sup> post synthesis grafting method

<sup>19</sup> Direct synthesis route

<sup>20</sup> co-condensation

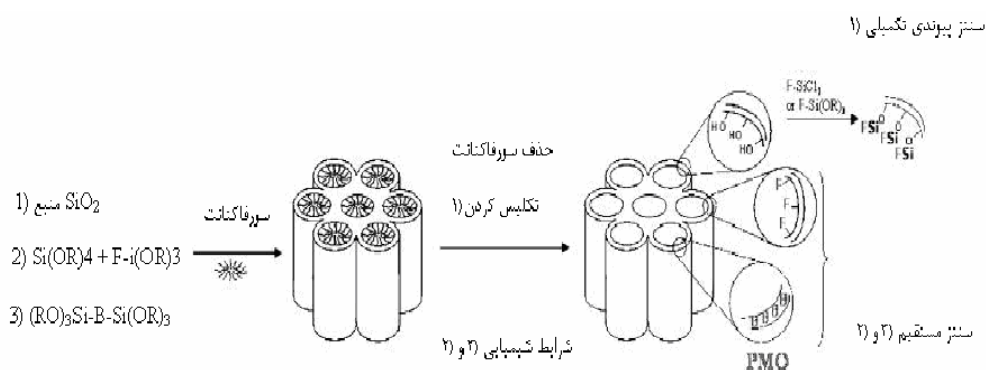
<sup>21</sup> Organotrialkoxosilane

<sup>22</sup> Calcination

شرایط اسیدی شدید با H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> انجام می شود. روش قالب گذاری سل-ژل پله ای برای عامل دار کردن مستقیم مواد سیلیکای میان حفره پیشنهاد شده است [۱۰].

### ۱-۳-۳- اورگانوسیلیکاهای تناوبی<sup>۲۳</sup>

در سال ۱۹۹۹ سه گروه از محققان طبقه جدیدی از مواد میان حفره که PMOs<sup>۲۴</sup> نامیده شدند را سنتز کردند. PMOs، از اتصال پیش ماده های اورگانوتتری آلکوکسی سیلان (RO)<sub>3</sub>Si-B-Si(OR)<sub>3</sub> تهیه شدند. برخلاف هیبریدهای میان حفره عامل دار شده آلی، به واسطه روش های پیوندی تکمیلی و مستقیم سنتز شدند، گروه های آلی PMOs، بخشی از دیواره شبکه سیلیکای هستند تا بار آلی زیادی وارد شود. در ابتدا جامدات PMOs، از اتصال زنجیرهای الکیل در حضور سورفاکتانت های کاتیونی بعنوان عناصر هدایت کننده ساختار در واسطه های پایه سنتز شدند. PMOs دو عامله از چگالش هم زمان اورگانوسیلان های بیس و ترمینال اتصال یافته یا از چگالش همزمان دو پیش ماده bissylated در حضور عناصر هدایت کننده ساختار سنتز شده اند [۱۰]. اصول این سه روش در شکل ۱-۴ خلاصه شده است.



شکل ۱-۴- روش های عامل دار کردن سیلیکاهای میان حفره

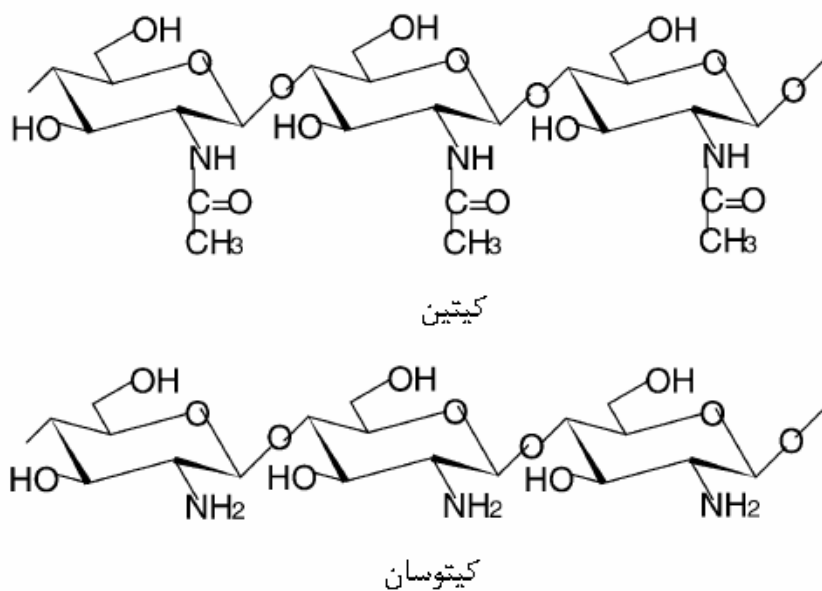
<sup>23</sup> Periodic mesoporous organosilicas

<sup>24</sup> Periodic Mesoporous Organosilicas



#### ۴-۱- پلیمرهای زیستی

کیتوسان [β-(۱→۴)-۲-آمینو-۲-داکسی-D-گلوکز] پلیمری آب دوست و کاتیونی است که از حذف گروه های استیل (استیل زدایی)<sup>۲۵</sup> کیتین در محیط بازی بدست می آید (شکل ۱-۵) [۱۱]. کیتین، بعد از سلولز فراوانترین پلیمر زیستی در طبیعت می باشد. این پلیمر طبیعی از منابع مختلف مانند پوسته خرچنگ، میگو، کوتیکول حشرات، دیواره سلولی اکثر قارچها و برخی جلبکها قابل استخراج می باشد. خواص پلی کاتیونی منحصر به فرد کیتوسان و مشتقات آن باعث شده که در زمینه های مختلفی مانند کشاورزی، داروسازی، غذایی، پزشکی و بیوتکنولوژی مورد استفاده قرار گیرد [۱۲]. از مشخصه های مهم کیتوسان می توان درجه استیل زدایی، وزن ملکولی و میزان کریستالی بودن را برشمرد که بر خواص فیزیکی و شیمیایی آن تاثیر می گذارد [۱۳]. کیتوسان مشتقی از کیتین است که مقدار گروه های استیل موجود روی زنجیر پلیمر تفاوت بین این دو پلیمر را مشخص می کند. پلیمری که ۱۰۰ درصد گروه های آمین آن استیل دار شده باشد را کیتین و پلیمر بدون گروه آمیدی (۱۰۰ درصد گروه آمین) را کیتوسان می نامند. بطور قراردادی وجود ۵۰ درصد گروه آمیدی را به عنوان مرز بین کیتوسان و کیتین در نظر گرفته اند. شکل ۱-۵ ساختار شیمیایی کیتین و کیتوسان را نشان می دهد.



شکل ۱-۵- ساختار شیمیایی کیتین و کیتوسان

کیتوسان دارای سه نوع گروه عاملی فعال، یک گروه آمین به همراه دو گروه اولیه و ثانویه هیدروکسیل به ترتیب در موقعیت کربن ۲، ۳ و ۶ می باشد [۱۴]. گروه‌های آمین به شدت نسبت به یون‌های فلزات واکنش‌گر هستند. بعلاوه اتم‌های نیتروژن الکترون آزاد دارند که با کاتیون‌های فلزی واکنش می‌دهند. بنابراین گروه‌های آمین مسئول جذب کاتیون‌های فلزی از طریق مکانیسم کی‌لیت شدن هستند [۱۳]. کیتوسان به واسطه جذب سطحی<sup>۲۶</sup>، تبادل یونی و کی‌لیت شدن قادر است با یون‌های فلزی ترکیب شود [۱۴]. کیتوسان به طور گسترده برای جذب یون‌های فلزات سنگین استفاده شده است [۱۵-۱۷].

کیتوسان به راحتی با فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی، به منظور تهیه مشتقات کیتوسان (ایجاد گروه‌های عاملی پیوندی جدید) یا تغییر در وضعیت فیزیکی پلیمر (تهیه غشا [۱۸]، مهره<sup>۲۷</sup> [۱۹]، نانوذرات [۱۲]، [۱۴]، پودر و فیبر [۲۰]) اصلاح شده است. این فرآیندها برای کنترل واکنش‌پذیری پلیمر (بالا بردن کارایی جذب یون‌های فلزات، تغییر انتخاب‌پذیری در جذب و محدوده pH برای جذب بهینه) یا بالا بردن سینتیتیک جذب استفاده شده است. کنترل وضعیت پلیمر، جهت طراحی فرآیند جذب مفید است [۱۳].

کیتوسان کربوکسیل دار شده برپایه تهیه پلیمر کیتوسان به عنوان حامل دارو استفاده شده است [۲۱]. ویژگی منحصر به فرد نانوذرات از جهت اندازه کوچک، مساحت سطح زیاد و اثر اندازه کوانتوم، ظرفیت جذب بالایی برای یون‌های فلزی ایجاد کرده است [۱۴]. بهر حال تحقیقات در مورد ویژگی‌های جذب کیتوسان کربوکسیل دار شده به ندرت گزارش شده است.

#### ۱-۵- بیان مسئله

در طی سال‌های اخیر، آلودگی صنعتی ناشی از یون‌های فلزات سنگین، مشکل جدی زیست محیطی در سراسر جهان بوده است. یون‌های فلزات سنگین اثرات مضر بر ارگانیزم‌های موجود در آب می‌گذارند این آلودگی‌ها وارد زنجیره غذایی می‌شوند و در نهایت بر سلامتی انسان و محیط زیست اثر می‌گذارند [۲۲]. یون‌های فلزات سنگین به دلیل سمی بودن، رهاسازی در حال افزایش در محیط

<sup>26</sup> - Adsorbtion

<sup>27</sup> - Bead

زیست و تأثیرات بدی که بر آب‌های دریافت کننده داشته‌اند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۳]. منابع بالقوه یون‌های فلزات سنگین، فاضلاب‌های صنعتی ناشی از کارخانه‌های کود شیمیایی، رنگ-سازی، عملیات معدن‌کاری، رنگ‌کاری فلزات، آبکاری، صنایع باتری، نیروگاه‌ها و ساختن تجهیزات الکتریکی می‌باشند [۲۴]. حداقل ۲۰ فلز به عنوان فلزات سنگین طبقه‌بندی شدند که تقریباً نیمی از این‌ها به میزانی که خطرات جدی برای سلامتی انسان داشته باشند، وارد محیط زیست می‌شوند [۲۵]. یون‌های فلزاتی از قبیل Cr، Cu، Pb، Cd، Hg، Zn، Mn و Ni سمیت زیادی برای انسان و محیط زیست دارند و مقدار در حال افزایش آنها، تهدیدی جدی محسوب می‌شوند [۲۶]. یون‌های فلزات سنگین موادی پایدار، سمی و دارای قابلیت تجمع در بافتهای موجود زنده هستند، در نتیجه این آلاینده‌ها باید قبل از تخلیه فاضلاب در محیط زیست، حذف شوند.

روش‌های تصفیه متنوعی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها بر اساس غلظت آنها توسعه یافته است. از جمله آنها می‌توان به تکنیک‌های ته‌نشینی هیدروکسیدهای فلزی و فیلتراسیون در غلظت‌های زیاد این آلاینده‌ها و به تکنیک‌های تبادل یونی با استفاده از ژولیت، رس‌ها یا رزین‌های یونی در غلظت‌های کم این آلاینده‌ها اشاره نمود. روش‌های الکتروشیمیایی<sup>۲۸</sup>، زیستی<sup>۲۹</sup> (باکتری‌ها و میکرو جلبک‌ها)، کربن فعال و آلومینیم نیز روش‌های دیگری برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها می‌باشد. این مواد برای حذف یون‌های فلزات سنگین کارایی خوبی دارند اما انتخاب‌پذیری آنها کم می‌باشد [۲۷]. تحقیقات در سنتز جاذب‌های جدید جهت حذف یون‌های فلزات سنگین از فاضلاب‌ها، به مواد با ظرفیت جذب زیاد توجه ویژه‌ای معطوف کرده‌است [۲۸]. همچنین موادی در مقیاس نانو برای تصفیه آب مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. اخیراً مواد هیبرید آلی- معدنی، به عنوان موادی جدید به منظور حذف آلاینده‌های یون‌های فلزات سنگین بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۹].

<sup>28</sup> Electro-winning

<sup>29</sup> Bioremedial

### ۱-۶- اهداف تحقیق

در این تحقیق هدف اصلی تهیه یک ترکیب شیمیایی با حداکثر کارایی برای حذف یون های فلزات سنگین می باشد. بنابراین اهداف تحقیق به ترتیب زیر می باشد:

۱. حذف یون های فلزات سنگین از پساب و جلوگیری از ورود آن به محیط زیست
۲. بررسی اثر حذف کنندگی جاذب معرفی شده برای جذب یون های فلزات سنگین
۳. بکارگیری دانش نانو تکنولوژی برای بالا بردن کارایی حذف آلاینده ها از پساب های صنعتی و محیط زیست
۴. استفاده از جاذب معرفی شده برای بازیافت یون های فلزات در پساب ها و در نتیجه استفاده مجدد آنها در صنعت در نتیجه فواید اقتصادی و اجتماعی و زیست محیطی
۵. بررسی شرایط بهینه برای کاربرد مناسب این ماده در شرایط طبیعی

### ۱-۷- سوالات تحقیق

۱. کارایی کیتوسان کربوکسیل دار شده برای جذب کاتیون های نیکل، کادمیم و سرب در حضور  $\text{MCM-41}$  و نانوذرات  $\text{MCM-41}$  چه تفاوت ها و تغییراتی می نماید؟
۲. تعویض گروه های آمین ( $\text{NH}_2$ ) در کیتوسان با گروه های کربوکسیل ( $\text{COOH}$ ) و همچنین ترکیب آن با  $\text{MCM-41}$  چه تاثیری بر روند جذب یون های نیکل، کادمیم و سرب دارد؟
۳. میزان جذب یون های فلزات سنگین مورد نظر موجود در پساب با بهترین جاذب، هنگام قرار گرفتن در ماتریکس پلی سولفون چه تغییراتی می نماید؟

### ۱-۸- فرضیه ها / پیش فرض ها:

۱. کارایی کیتوسان کربوکسیل دار شده برای جذب کاتیون های نیکل، کادمیم و سرب در حضور  $\text{MCM-41}$  و نانوذرات  $\text{MCM-41}$  بهبود می یابد.