

## مطالعه برهم کنش رنگ دانه های آنیونی با سیستم مزوپور: بر جذب و کاربرد

### Study of the interaction of anionic dyes with a mesoporous system: adsorption and application

داریوش الماسی فر\*<sup>۱</sup> و مهدی جلالی<sup>۲</sup>

۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر  
 ۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت

دریافت مقاله مرداد ۱۳۸۸، بازبینی مقاله بهمن ۱۳۸۸، پذیرش مقاله اسفند ۱۳۸۸

**چکیده:** وارد شدن رنگ دانه های آلی در ساختار مزوپورها افزون بر حذف آن ها به وسیله ی بر جذب، می تواند سیستم های هیبریدی ایجاد کند که در زمینه های حسگری، شناساگری، لیزر و الکترونیک نوری به کار روند. در این پژوهش از مزوپور MCM-41 و رنگ دانه ی کنگورد (CR) با اعمال شرایط مناسب سیستم های CR/MCM-41 تهیه شد. از روش های XRD, UV-Vis, DRS و BET و FTIR در بررسی ویژگی های ساختاری ترکیبها استفاده شد. برای بررسی نقش سورفکتانت نمونه های MCM-41 تعویض یونی شده، MCM-41 گرمادهی شده و MCM-41 اصلاح شده به وسیله ی آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان تهیه شد. مزوپور اصلاح شده مقرهای جذب مناسبی را برای برهم کنش بین سطح جامد و CR فراهم می کند. هم دماهای لانگمویر و فرنلینخ نیز مورد بررسی قرار گرفته اند و ثابت های آن ها به دست آمده اند. سیستم MCM-41 حاوی کنگورد می تواند به عنوان شناساگر pH و حسگر گازهای آمونیاک و کلریدریک اسید به کار رود.

**واژه های کلیدی:** مزوپور؛ عامل دار کردن؛ کنگورد؛ شناساگر pH؛ حسگر؛ بر جذب

#### مقدمه

های آنافیلاکسی در افرادی که در تماس با این رنگ دانه هستند، می شود [۴].  
 بر جذب به عنوان یک فرایند موفق در تصفیه فاضلاب ها، در واقع فرایندی است تعادلی که در مرز مشترک یک فاز جامد به عنوان جاذب و یک سیال مثل گاز یا محلول رخ می دهد و طی آن مولکول های گاز یا ذره های حل شونده در محلول روی یک سطح فعال به صورت یک لایه یا چند لایه تجمع می یابند. با استفاده از معادله های هم

برخی از رنگ دانه های موجود در فاضلاب ها حتی در غلظت های خیلی پایین نیز برای حیات آزیبان و زنجیره ی غذایی آن ها خطرناک و مضر هستند، بنابراین، باید برای حذف این رنگ دانه های خطرناک از فاضلاب ها تدابیر ویژه ای را به کار گرفت [۱-۳]. کنگورد (CR) با نام آیوپاک ۱- نفتالن سولفونیک اسید، ۳، ۳'، ۴-۴' بای فنیلن بیس آزو (۴- آمینو) دی سدیم دارای عامل بنزدین شکل ۱ است که باعث یک سری واکنش های حساسیتی و شوک

آلی- فلزی نیز می توانند در قفس های مواد زئولیتی و مزوپورها وارد شوند [۱۱]. چنان چه در شکل ۲ دیده می شود کمپلکس رنگی کبالت فتالوسین در کانال های منظم MCM-۴۱ قرار گرفته شده است.

سورفکتانت ها یکی از اجزای اصلی در ساخت مزوپورها هستند که وجود آن ها در کنار رنگ دانه ی محبوس شده در ساختار مزوپور تغییرهای جالبی را در رفتار اسپکتروسکوپی سیستم ایجاد می کند. زنجارچی و همکارانش تاثیر سورفکتانت را بر برجذب رنگدانه های متیلن بلو، رودامین ۶G و تیونین به وسیله ی مزوپور AIMCM-۴۱ حاوی سورفکتانت و AIMCM-۴۱ بدون سورفکتانت بررسی کرده اند [۱۲]. در طی فرایند برجذب رنگ دانه ها به وسیله ی جاذب های جامد، به دست آوردن بهترین شرایط برجذب به پارامترهایی مثل زمان تماس، قدرت یونی محلول، نوع جاذب، ترمودینامیک و سینتیک برجذب بستگی دارد. برای مطالعه ی روش از تکنیک هایی مانند FTIR، DRS، XRD BET و طیف سنجی جذبی UV-Vis برای بررسی برجذب و رفتار حسگری و شناساگری استفاده می شود.

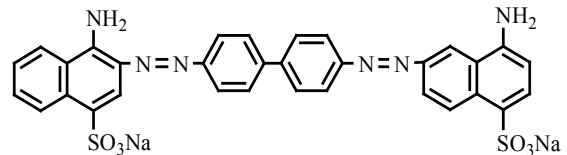
## بخش تجربی

### مواد و دستگاه ها

اتیل آمین، سورفکتانت، رنگ دانه ی کنگورد، تترا اتوکسی سیلان، آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (همه با درجه ی خلوص بالای تجزیه ای از نوع مرک) مورد استفاده قرار گرفته است. حلال های مورد استفاده نیز مانند کلروفرم، کلریدریک اسید، آمونیاک، دی کلرو متان و اتانول (از شرکت مرک آلمان با درجه ی تجزیه ای) و آب سه بار تقطیر است.

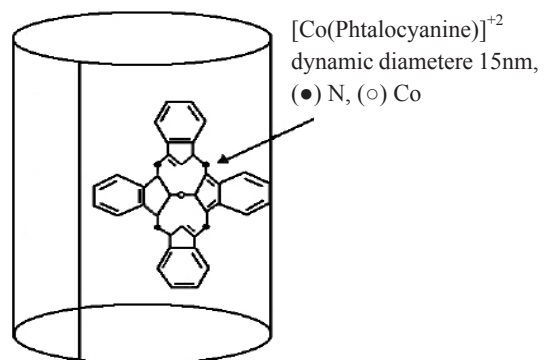
دستگاه به کار رفته برای مطالعات ساختاری، خلوص ساختار و میزان تبلور دیفراکتومتر پرتو ایکس از نوع Philips:PW۱۸۴۰ است. کلیه ی نمونه های مزوپور به خوبی خشک و ساییده شده در جای مخصوص نمونه ی قرار گرفتند. برای تعیین مساحت سطح و حجم حفره نمونه از یک دستگاه سنجش سطح مدل Sibata ۱۱۰۰ استفاده شد. برای بررسی نمونه ها طیف سنجی بازتابش انتشاری با استفاده از اسپکتروفوتومتر ۲۱۰۰ UV - Shimadzu مجهز

دمای متفاوتی نظیر Freundlich و Küster و هم دمای لانگمویر می توان فرایند بر جذب را برای نمونه های محلول و گازی مطالعه کرد [۶۵].



شکل ۱ رنگ دانه کنگورد (CR)

با توجه به فرایند مورد بحث، جاذب ها باید دارای ساختار ماکروپوری باشد که انتقال ماده برجذب شونده از محلول به آن راحت تر انجام گیرد. دانشمندان غربال مولکولی در سال ۱۹۹۲ سنتز مواد مزوپوری درشت منفذ یعنی M۴۱S را گزارش دادند [۷]. یکی از اعضای مشهور این گروه MCM-۴۱ است که ساختار منظم شش وجهی با کانال های باز شبیه هم و قطر در محدوده ی ۴۰ تا ۲۰۰ آنگسترم را دارد. سیستم های دوتایی آب - سورفکتانت می تواند مزوپورهای با ساختار متفاوت ایجاد کند. به عنوان مثال MCM-۴۱ با ساختارهای شش وجهی، MCM-۵۰ با ساختار لایه لایه یا ورقه ای و MCM-۴۸ با ساختار مکعبی سنتز شده اند [۷]. مزوپورها می توانند در زمینه های متفاوت مانند کاتالیز، برجذب، شناسایی و جداسازی مولکولی، مواد فوتوکرومیک، مواد فوتوکاتالیستی و ساخت حسگرهای شیمیایی و دستگاه های نوری به کار روند [۸-۱۰]. مزوپورها با داشتن حفره های بزرگ می توانند ملکول های درشت را در خود جای دهند، به طوری که حتی کمپلکس های درشت مولکولی



شکل ۲ برجذب کبالت فتالوسیانین به وسیله ی مزوپور MCM-۴۱

در pH برابر با ۸ تنظیم شد. در مرحله ی پایانی محلول به مدت دو ساعت دیگر هم زده شد. پس از سانتریفیوژ، شستشو و خشک کردن در دمای ۵۰ °C به مدت ۱۲ ساعت، بررسی های XRD و DRS انجام گرفت. نسبت های مولی در ترکیب ژل به قرار زیر است:



برای تهیه نمونه های بدون سورفکتانت ابتدا مزوپورهای حاوی سورفکتانت سنتز و سپس سورفکتانت آن به وسیله ی گرمادهی از حفره های مزوپور خارج و مورد بررسی های XRD و DRS قرار گرفتند. در کار پژوهشی حاضر به منظور جلوگیری از نشی رنگ دانه در مزوپورهای گرمادهی شده از روش اصلاح سطح MCM-41 طبق روش منتشر شده [۱۴] استفاده شد. در این روش ابتدا ۰/۵ گرم از MCM-41 به طور کامل خشک به ۲۵ میلی لیتر کلروفرم افزوده و ضمن هم زدن محلول، ۵ میلی لیتر عامل اصلاح کننده ی آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان قطره قطره به سوسپانسیون حاصل افزوده شد. محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. در پایان رسوب به دست آمده سانتریفیوژ و پس از شستشو با کلروفرم و دی کلرومتان در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد و در نهایت مورد بررسی های BET، XRD و FTIR قرار گرفت. برای اتصال محکم رنگ دانه به ساختار مزوپور از مزوپور اصلاح شده با APTES استفاده شد، ابتدا مقدار ۰/۵ گرم از MCM-41 اصلاح شده را به ۲۵ میلی لیتر محلول ۴-۱۰ مولار کنگورد افزوده و بعد از ۲۴ ساعت که محلول به خوبی هم زده شد سانتریفیوژ می شود. رسوب قرمز حاصل پس از جداسازی و شستشو با آب و اتانول به مدت یک روز در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک و بررسی های BET، XRD و FTIR روی آن انجام شد. حسگر CR/ - 41 APTES-MCM برای آشکار سازی گونه های گازی کلریدریک اسید و آمونیاک و نمونه های محلول مس به کار گرفته شد. در این روش ابتدا محلول های تجاری آمونیاک و کلریدریک اسید به طور مجزا در بالن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شده و گرما داده می شود. به وسیله ی لوله های رابط بین محلول ها و ظرف حاوی حسگر پودری، بخارات آمونیاک و کلریدریک اسید با حسگر تماس می یابد. بعد از هر بار آزمایش، بررسی های اسپکتروفوتومتری DR

به سیستم Integrating Sphere Assembly انجام شد و برای بررسی طیف زیر قرمز نمونه ها، سیستم مورد استفاده Shimadzu FTIR۴۱۰۰ به کار برده شد.

## روش کار

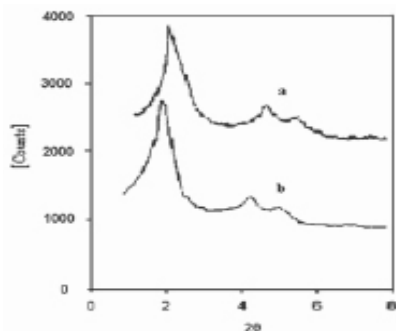
در کار پژوهشی حاضر مزوپور MCM-41 براساس تجربه در آزمایشگاه و بر مبنای روش قبلی [۱۳] از سنتز در دمای اتاق<sup>۱</sup> تهیه شد. ۴۲ میلی لیتر آب مقطر درون یک بشر ۲۰۰ میلی لیتری ریخته و سپس ۲/۷ گرم اتیل آمین افزوده و محلول به مدت ده دقیقه به وسیله ی هم زدن مغناطیسی هم زده شد. پس از این مرحله سورفکتانت CTMABr به میزان ۱/۴۷ گرم به تدریج به مخلوط واکنش افزوده و محلول به مدت نیم ساعت دیگر هم زده شد. در این حالت محلول به شکل ژل به طور کامل شفاف است. در ادامه ی سنتز منبع سیلیس تترااتوکسی سیلان (TEOS) به ژل سنتزی افزوده شد. pH محلول در این حالت حدود ۱۲ است. افزودن کلریدریک اسید یک مولار به صورت قطره قطره باعث تشکیل ذره های رسوب سفید رنگ می شود. افزایش اسید تا رسیدن به pH= ۸/۵ ادامه می یابد. بعد از کنترل pH مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت به کمک هم زن مغناطیسی به خوبی هم زده شد و پس از سانتریفیوژ و شستشو با آب نیم گرم، رسوب حاصل در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک و آماده ی بررسی به وسیله ی XRD و BET است در پایان سنتز پس از ۲ ساعت هم زدن ژل سنتزی، رسوب حاصل به وسیله ی سانتریفیوژ صاف و بعد از شستشو به وسیله ی آب نیم گرم به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ °C خشک و مورد بررسی های XRD و BET قرار می گیرد. نسبت مولی ترکیب ها در ژل سنتزی به صورت زیر است.



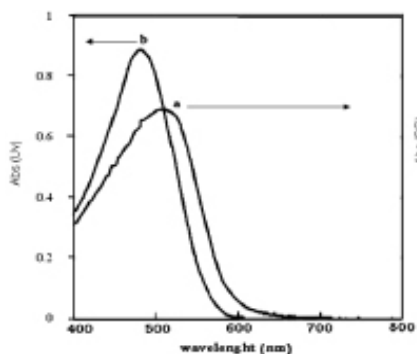
برای تهیه نمونه های CR/MCM - 41 پس از افزودن سورفکتانت مقدار ۰/۱۴ گرم از رنگ دانه ی کنگورد به مخلوط واکنش افزوده شد. رنگ محلول در این شرایط نارنجی است. در پایان سنتز منبع سیلیس (TEOS) افزوده شد. در این مرحله pH=۱۲ است. با افزودن محلول ۰/۱ مولار کلریدریک اسید محلول

1. Room temperature synthesis

موجود در حفره‌های مزوپور با استفاده از گرمایش آن‌ها در دماهای ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ °C به مدت ۵ ساعت از ساختار خارج شد. تخریب و خارج کردن تمامی سورفکتانت موجود در ساختار مزوپور در دمای ۵۵۰ °C انجام می‌گیرد. نمونه‌های گرمادهی شده جهت اطمینان از نظم ساختاری مورد بررسی‌های XRD قرار گرفتند که بیانگر حفظ ساختار بعد از گرمایش نمونه است. با استفاده از آزمایش BET، مساحت سطح مزوپورهای گرمادهی شده در دماهای متفاوتی به دست آمد که نشان داده است چنانچه دمای گرمایش نمونه کمتر باشد بخش کمتری از فضای حفره‌های مزوپور در اثر خارج شدن سورفکتانت خالی می‌شود و مساحت سطح کمتری مشاهده می‌شود. بنابراین، متناسب با افزایش دما مساحت سطح مزوپور بیشتر می‌شود.



شکل ۳ الگوی پراش اشعه ی ایکس ۴۱-MCM (a) و CR/MCM-41 (DS-EA) (b)



شکل ۴ طیف DR مربوط به CR/MCM-41 (DS-EA) (a) و طیف جذبی محلول کنگورد در محیط خنثی (b)

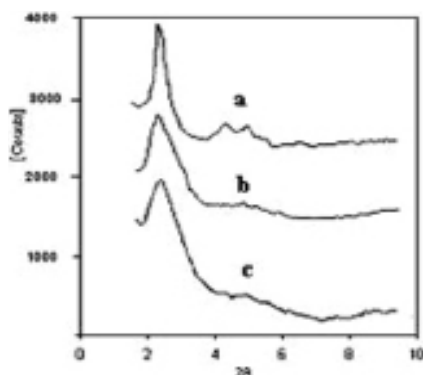
برجذب رنگ دانه به‌وسیله‌ی این جاذب‌ها علاوه بر نا موفق بودن در محیط‌های خنثی اهمیت وجود سورفکتانت در برجذب رنگ دانه را نشان می‌دهد.

انجام گرفت. هم‌چنین برای بررسی خواص شناساگری ۴۱-CR/MCM و ۴۱-CR/APTES-MCM برهم کنش این حسگرها با محلول‌های با pH برابر با ۱، ۲ و ۳ انجام گرفت.

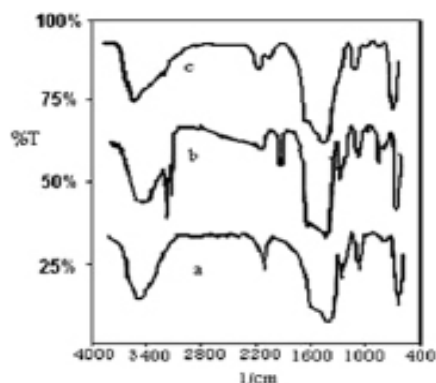
## نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که وجود سورفکتانت در ساختار مزوپور ۴۱-MCM نقش مهمی در جا دادن مولکول‌های رنگ دانه در حفره‌های هگزاگونالی ۴۱-MCM دارد، پژوهش‌ها نشان می‌دهد که مزوپورهایی که سورفکتانت آن‌ها به‌وسیله‌ی گرمادهی از کانال‌های هگزاگونال مزوپور خارج شده است توانایی برجذب رنگ دانه را ندارند. حبس شدن مولکول‌های رنگ دانه در فاز میسلی سورفکتانت موجود در کانال‌های مزوپور باعث تورم و افزایش حجم کانال‌های هگزاگونالی مزوپور می‌شود. مقایسه‌ی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ۴۱-MCM و ۴۱-CR/MCM (DS-EA) که افزون بر سنتز (DS) با اتیل آمین (EA) کنگورد در حفره‌های مزوپور جای می‌گیرد در شکل ۳ آمده است و نشان می‌دهد که قله‌ی قوی ۴۱-CR/MCM (DS-EA) در زاویه‌ی پراش کوچکتری نسبت به قله‌ی متناظر آن در نمونه‌ی ۴۱-MCM ظاهر می‌شود. با توجه به اینکه تورم ساختار باعث افزایش فاصله بین صفحه‌های ساختار می‌شود براساس پدیده پراش و قانون براگ قله بلند ۴۱-CR/MCM (DS-EA) در زاویه کمتری دیده می‌شود. طیف DR نمونه‌ی ۴۱-CR/MCM (DS-EA) علامت‌های پهنی در حوالی ۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد که نسبت به طیف کنگورد در محیط‌های آبی که قله‌ی جذب در ناحیه‌ی ۴۹۰ نانومتر دارد، به اندازه‌ی ده نانومتر جابه‌جایی به سمت طول موج قرمز نشان می‌دهد. علامت‌های پهنی که در طیف DR نمونه ۴۱-CR/MCM (DS) مشاهده می‌شود (شکل ۴) مربوط به جهش‌های π به π\* گروه‌های آزو است که نسبت به پروتونه شدن بسیار حساس است و منشأ رفتار حسگری و شناساگری سیستم‌های هیبریدی ۴۱-CR/MCM است. برای مطالعه‌ی برجذب کنگورد به‌وسیله‌ی ۴۱-MCM فاقد سورفکتانت از روش‌های متفاوتی برای خارج کردن سورفکتانت از ساختار استفاده شد. در یکی از این روش‌ها بخشی از سورفکتانت

محللول ۴-۱۰ مولار کنگورد در pH=۷ انجام شد. بعد از مدتی رنگ محللول کم رنگ شد. جامد به دست آمده به رنگ قرمز است. الگوی پراش پرتو X آن (شکل ۶) نشان می دهد ساختار مزوپور عامل دار



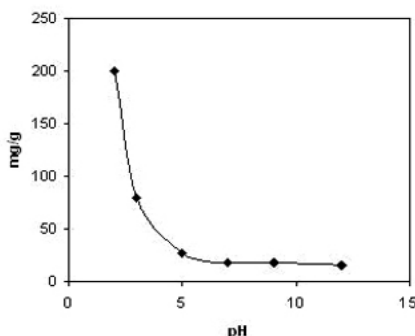
شکل ۶ الگوی پراش اشعه ی ایکس (۵۵۰) MCM-۴۱ (a) و (b) APTES-MCM-۴۱ و (c) CR/APTESMCM-۴۱



شکل ۷ طیف FTIR مزوپور (۵۵۰) MCM-۴۱ (a) و (b) APTES-MCM-۴۱ و (c) CR/APTESMCM-۴۱

شده ی حاوی رنگ دانه حفظ شده است. طیف FTIR مزوپور اصلاح شده MCM-۴۱ (۵۵۰) در مقایسه با طیف FTIR مزوپور (۵۵۰) - MCM قله های جذب جدیدی را نشان می دهد (شکل ۷). ارتعاش های گستره ی  $1300$  تا  $400$   $cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش های واحدهای چهار وجهی  $SiO_4$  شبکه های زئولیتی و مزوپورهاست [۱۵]. طیف FTIR نمونه (۵۵۰) MCM-۴۱ بدون سورفکتانت ارتعاش های کششی نامتقارن واحدهای  $SiO_4$  را در ناحیه ی  $1245$  تا  $1210$   $cm^{-1}$  و  $1090$  تا  $1050$   $cm^{-1}$  را نشان می دهد. ارتعاش های کششی متقارن Si-O

pH یکی از عامل های مهمی است که در فرایند بر جذب موثر است. بسته به اینکه بر جذب از چه مکانیسمی پیروی کند pH می تواند مهم ترین عامل در بر جذب رنگ دانه باشد. برای مثال دیده شده است در pH های بالا بر جذب کنگورد به وسیله ی MCM-۴۱ بدون سورفکتانت (۵۵۰) MCM-۴۱ به مقدار ناچیزی انجام می گیرد (شکل ۵) در حالی که در محیط های اسیدی مقدار بر جذب رنگ دانه به شدت افزایش می یابد که برای توجیه این مطلب می توان از ساختار ماده ی جاذب مزوپور کمک گرفت. سطح ماده جاذب MCM-۴۱ دارای مرکزهایی با بار منفی و مکان هایی با گروه OH بوده که علت فرایند بر جذب، تشکیل پیوند هیدروژنی بین اکسیژن گروه سولفونات کنگورد و هیدروکسیل مزوپور است. از آنجایی که با افزایش pH گروه های هیدروکسیل آنیونی می شوند لذا فرایند جذب سطحی به شکل نمایی کاهش خواهد یافت و در شرایط به طور کامل



شکل ۵ تاثیر pH در بر جذب کنگورد به وسیله ی MCM-۴۱ (۵۵۰) بدون سورفکتانت

بازی به تقریب صفر خواهد شد این در حالی است که در محیط های اسیدی فریند بر جذب قابل ملاحظه بوده و به راحتی می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

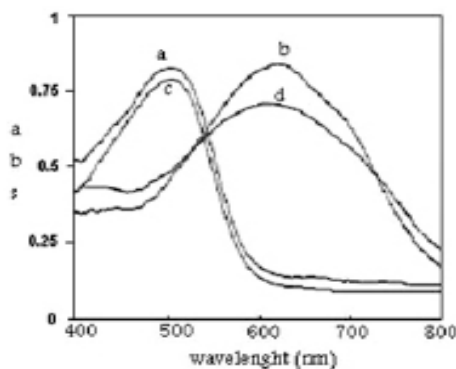
اصلاح سطح مزوپور به روش های متفاوتی انجام می شود در یکی از این روش ها، نمونه ی مزوپور سنتز شده پس از گرمادهی، به وسیله ی آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان اصلاح و روی سطح آن عامل آمینی ایجاد می شود [۱۴]. الگوی پراش مزوپور اصلاح شده در شکل ۶ نشان می دهد ساختار مزوپور حفظ شده است. برای بررسی نقش عامل اصلاح کننده در اتصال کنگورد درون مزوپور، برهمکنش بین ۰/۵ گرم از APTES-MCM-۴۱ و ۲۵ میلی لیتر از

موج قله ی پهن جذب جابه جا می شود. این جابه جایی طول موج با تغییر رنگ حسگر از قرمز به آبی همراه است. چنان چه حسگر آبی رنگ در تماس با بخارهای آمونیاک قرار گیرد به سرعت رنگ آن از آبی به حالت قرمز اولیه بر می گردد و طول موج جذبی آن به ۴۸۵ نانومتر منتقل می شود و نشان می دهد که فرآیند پروتونه شدن و بی پروتون شدن گروه های آزو رنگ دانه ی کنگورد برگشت پذیر است. حسگر CR/MCM-۴۱ (DS-EA) در تماس

جدول ۱ ثابت های هم دماهای لانگمویر و فرندلیخ مربوط به برجذب کنگورد به وسیله ی APTES-MCM-۴۱

ثابت های لانگمویر		ثابت های فرندلیخ	
$K_L$ (img-1)	$Q_{max}$ (mg/g)	$K_f$	$n$
۰٫۰۶	۱۷۸٫۴۶	۱۷۴٫۲۸	۲۷

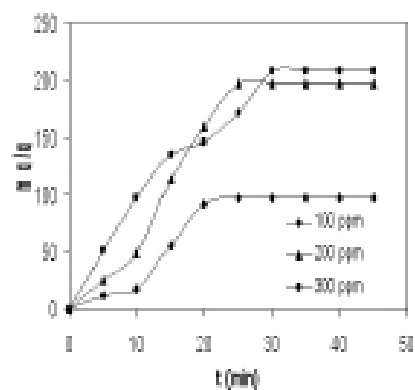
با بخارهای HCl و آمونیاک قرار گرفت و طیف DR آن که در شکل ۱۰ آمده است تغییر رنگ را به خوبی نشان می دهد. مهم ترین عیب این حسگر نسبت به حسگر CR/APTESMCM-۴۱ نشی کنگورد در تماس با حلال های آلی است. مقایسه ی نتیجه های به دست آمده از حسگرهای تهیه شده نشان می دهد حسگر CR/APTESMCM-۴۱ (DS-EA) نسبت به CR/MCM-۴۱ (DS-EA) مزیت هایی دارد که عبارتند از: اتصال محکم رنگ دانه در ساختار و عدم نشی آن در تماس با حلال های آلی و پایداری نسبی علامت



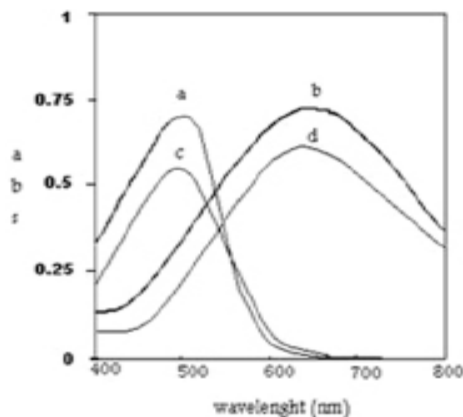
شکل ۹ طیف DR حسگر CR/APTESMCM-۴۱ (a) ، بعد از تماس با بخارهای HCl (b) ، بعد از تماس با بخارهای NH<sub>3</sub> (c) و بعد از تماس مجدد با بخارهای HCl (d)

گروه های سیلانول در ناحیه ی  $970$  تا  $960$   $cm^{-1}$  ارتعاش های کششی نامتقارن Si-O گروه های سیلانول در ناحیه ی  $cm^{-1}$  تا  $805$  و ارتعاش های مربوط به تغییر شکل واحدهای SiO<sub>4</sub> در گستره ی مفرهای آزادتر اشغال می شوند و مفرهای دیگر که موقعیت متفاوتی دارند ونفوذ رنگ دانه مشکل تر است دیرتر اشغال می شوند. برای به دست آوردن هم دماهای برجذب، برهم کنش محلول های اولیه ی کنگورد با غلظت های  $325$  ppm و  $300$ ،  $250$ ،  $225$  با  $0.1$  گرم از جاذب اصلاح شده انجام شد. هم دماهای به دست آمده معادله ی خطی مناسبی را برای این جاذب در محیط های خنثی نشان داد. ثابت های معادله های مربوط به هم دماها به کمک شیب و عرض از مبدا نمودارها محاسبه شد که در جدول ۱ آمده است.

در پژوهش حاضر حسگرهای ساخته شده بعد از بررسی های XRD و DRS در تماس با بخارهای آمونیاک و کلریدریک اسید به کار گرفته شده اند. حسگر CR/APTESMCM-۴۱ قرمز است و در طیف DR آن که در شکل ۹ آمده است یک قله ی جذب پهن در طول موج  $485$  نانومتر دیده می شود که مربوط به انتقال های گروه های آزو رنگ دانه ای کنگورد است. حسگر تهیه شده چندین بار در تماس با بخارهای کلریدریک اسید و آمونیاک قرار گرفت و طیف DR بعد از هر بار ثبت شد (شکل ۹). جهش های  $\pi$  به  $\pi^*$  گروه های آزو در طول موج  $485$  نانومتر به پروتونه شدن و بی پروتون شدن به طور کامل حساس است، به طوری که وقتی حسگر در تماس با بخارهای کلریدریک اسید قرار می گیرد طول



شکل ۸ تاثیر زمان تماس در برجذب کنگورد به وسیله ی APTES-MCM-۴۱



شکل ۹ طیف DR حسگر (DS-EA) CR/MCM-41 (a)، بعد از تماس با بخارهای HCl (b)، بعد از تماس با بخارهای NH<sub>3</sub> (c) و بعد از تماس مجدد با بخارهای HCl (d)

Catal. 84 (1994).

- [16] B.P. Feuston, J.B. Higgins, J. Phys. Chem. 98 (1994) 4459.  
 [17] X.B. Lu, H. Wang, R. He, J. Mol Catal. 186 (2002) 33.

جذب در تماس مکرر با بخارهای HCl و NH<sub>3</sub>. رفتار حسگرهای به کار گرفته شده نشان می دهد که حسگر ۴۱ -CR/APTES در pH نزدیک به ۳ از رنگ قرمز به آبی تغییر رنگ می دهد در حالی که حسگر حاوی سورفکتانت CR/MCM-41 در pH نزدیک به یک تغییر رنگ می دهد. این موضوع نشان می دهد که یون های آب دوست هیدروژن تمایل چندانی به نفوذ در فاز میسلی سورفکتانت که رنگ دانه در آن حبس شده است ندارد که به همین دلیل در محلول های اسیدی تر تغییر رنگ می دهد. رقیق کردن محلول ها باعث می شود رنگ محلول از آبی به قرمز برگردد.

## مراجع

- [1] G. McKay, Am. Dyestuff. 68 (1979) 29.  
 [2] I.D. Mall, V.C. Srivastava, G.V.A. Kumar, I.M. Mishra, Colloids Surf. 278 (2006) 175.  
 [3] Y. Wong, J. Yu, Water Res. 33 (1999) 3512.  
 [4] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, J. Environ. Manage. 71 (2004) 217.  
 [5] F.A. Pavan, S.L.P. Dias, E. Lima, E.V. Benvenuto, Dyes and Pigments 76 (2008) 64.  
 [6] M. Nasiruddin Khan, U. Zareen, J. Iran. Chem. Soc. 1 (2004) 152.  
 [7] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359 (1992) 710.  
 [8] G. Scholz-Ekloff, D. Wöhrle, B. Wan Duffel, R.A. Schoonheydt, Micropor. Mesopor. Mater. (2002) 91.  
 [9] B.J. Scott, G. Wimesberger, G.D. Stucky, Chem. Mater. 13 (2001) 3140.  
 [10] I. Moriguchi, M. Honda, T. Ohkubo, Y. Mawatari, Y. Tevaoka, Catal. Today. 90 (2004) 297.  
 [11] P.C.H. Mitchell, Chem. Ind. (1991) 308.  
 [12] M.A. Zanjanchi, A. Ebrahimian, Z. Alimohamadi, Opt. Mater. 29 (2007) 794.  
 [13] مهرداد اکبری توچالی، پایان نامه ی کارشناسی ارشد، ۱۳۸۲، دانشگاه گیلان  
 [14] T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, B.L. Su, Colloids Surf. A 300 (2007) 79.  
 [15] J.C. Vartuli, K.D. Schmidt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, Stud. Surf. Sci.

# Study of the interaction of anionic dyes with a mesoporous system: adsorption and application

Dariush Almasifar\* and Mahdi Jalali<sup>2</sup>

1. Department of Chemistry, Islamic Azad University, Mahshahr Branch, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of science, Guilan University, Rasht, Iran

Received August 2009, Revised February 2010, Accepted March 2010

**Abstract:** Incorporating the dye molecules in the structure of porous materials provides an adsorption medium as well as hybridic systems which can be used in different fields as sensing, indicators, lasers and optoelectronic. In the present work several system of dye-containing mesoporous system and Congo red such as CR-MCM-41 were prepared. The samples were characterized by XRD, UV-Vis, DRS, BET and FTIR methods. Ion exchange MCM-41, calcined MCM-41 and functionalized MCM-41 were also prepared. The functionalized MCM-41 provided active adsorption sites for the interaction between solid surface and Congo red. Langmuir and Freundlich isotherms were calculated. This hybrid system can behave as a pH indicator and sensor for HCl and ammonia.

**Keywords:** *Mesoporous; Functionalized; Congo red; pH Indicator; Sensor; Adsorption*