

استخراج نقره از محلول عکاسی با استفاده از جاذب نانومتخلخل SBA-15 عامل دار شده با تری آمین فلئورن

لیلا حاجی آقابابائی^{۱*}، علیرضا بدیعی^۲، مریم خردمند^۳، محمد رضا گنجعلی^۴ و قدسی محمدی زیارانی^۵

۱- دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استاد شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشکده علوم، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- استاد شیمی تجزیه، مرکز عالی الکتروشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۵- استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۶، بازنگری: بهمن ۱۳۹۷، پذیرش: اسفند ۱۳۹۷

چکیده: در این پژوهش، سیلیکای نانومتخلخل SBA-15 با ۳-۲-۲-آمینواتیل آمینو (اتیل آمینو) پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح شد. سپس، با پیوند مشتقی از فلئورن بر سطح داخلی آن، سیلیکای نانومتخلخل SBA-15 عامل دار شده با مشتق تری آمین فلئورن تهیه شد. برای شناسایی نمونه‌ها روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب - و جذب گاز نیتروژن و طیف‌سنجی FTIR به کار گرفته شدند. سپس، قابلیت این ترکیب در استخراج کاتیون‌های نقره از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای برای تعیین غلظت یون‌ها در محلول به کار گرفته شد. اثر متغیرهایی مانند مقدار جاذب، زمان تماس، pH، غلظت یون فلزی و حضور یون‌های دیگر در محیط بررسی شدند. یون‌های نقره با استفاده از ۱۰ mg میلی گرم جاذب و پس از ۱۰ دقیقه هم‌خوردن، به طور کامل استخراج شدند. داده‌های جذب با هم‌دهماهای لانگمویر و فرندلیچ تجزیه و تحلیل و مشخص شد فرایند جذب از مدل هم‌دهمای لانگمویر پیروی می‌کند. بیش‌ترین ظرفیت جاذب $357.14 (\pm 1.8)$ میکروگرم نقره به ازای هر میلی گرم جاذب SBA-15 عامل دار شده به دست آمد. در نهایت، جاذب به طور موفقیت آمیزی در استخراج نقره از محلول عکاسی به کار برده شد.

واژه‌های کلیدی: تری آمین فلئورن، سیلیکای نانومتخلخل SBA-15، استخراج نقره، محلول عکاسی

مقدمه

عوارض متعددی برای موجودات و محیط زیست خواهد شد. مقدار فلزات سنگین در غلظت‌های بیش از حد مجاز، آلودگی و خطرات زیست محیطی را به همراه دارد که می‌توانند عوارض گوناگونی برای انسان و سایر موجودات زنده به وجود آورند. غلظت مجاز نقره

استخراج نقره از دو جنبه یکی ارزش اقتصادی و دیگر از نقطه نظر زیست محیطی اهمیت دارد. تخلیه پساب‌های حاوی فلزهای سنگین مانند نقره به محیط زیست، منجر به خطرات و

برای تخلیه به محیط‌زیست ۰/۱ تا ۱/۰ mg/l اعلام شده است [۱]. ترکیب‌های نقره به آهستگی از راه بافت‌های بدن جذب می‌شوند و غلظت بسیار بالای آن باعث خواب‌آلودگی، گیجی، بی‌هوشی، کما و درنهایت مرگ می‌شود [۲].

از سوی دیگر، نقره به مقدار محدودی در طبیعت موجود است و کاربردهای متعددی در صنایع متفاوت دارد. مقدار مصرف نقره در کشورهای توسعه‌یافته بالاتر است و در سکه‌ها و مصارف صنعتی به کار گرفته می‌شود. مصرف نقره در جهان به‌طور متوسط سالی ۲/۵٪ افزایش داشته است [۳]. با توجه به اینکه منابع آن روزبه‌روز تهی می‌شوند، این ضرورت احساس می‌شود که به بازیافت آن اهمیت بیشتری داده شود. در حال حاضر، درصد زیادی از نیاز نقره دنیا از بازیافت محلول‌ها و فیلم‌های عکاسی، فیلم‌های پرتو ایکس و جواهرات به‌دست می‌آید [۴ تا ۶]. در کشور ایران هم هنوز روش‌های سنتی ظهور عکس رایج است و این را با بررسی و آمارگیری از مراکز اصلی ظهور عکس می‌توان دریافت. بنابراین، بررسی برای یافتن روش‌های بهتر بازیافت نقره یا حذف مؤثر آن از پساب‌ها قابل توجه خواهد بود. دو روش رایج برای بازیافت و استخراج نقره، برقکافت و رسوب‌دهی هستند. روش‌های برقکافت افزون بر قیمت تمام‌شده بالا و شرایط کاری سخت، در غلظت‌های کمتر از ۱۰۰ mg/l کارایی پایینی دارند. در غلظت‌های بالا نیز فرایند باید چند بار تکرار شود که نتیجه آن افزایش مصرف انرژی و صرف زمان بیشتر است. روش‌های رسوب‌دهی به‌نسبت ساده هستند و با اینکه هنوز موردتوجه هستند [۷]، اما سطح غلظتی لازم برای تخلیه پساب به محیط‌زیست را تأمین نمی‌کنند و مشکلاتی نیز دارند. امروزه تعداد زیادی جاذب‌های تجاری مانند زغال، چوب، سیلیکاژل، بسپارها، لجن، پسماندهای کشاورزی و ... برای حذف به‌کارگرفته شده است. به‌طور کل، بیشتر این جاذب‌ها مشکلاتی مانند کارایی پایین، تولید لجن زیاد و ظرفیت جذب کم دارند. در میان جاذب‌های موجود، نانوجاذب‌ها ویژگی جالبی دارند، برای مثال، اتم‌های بسیاری می‌توانند بر سطح آن‌ها جای بگیرند [۸]. تا به امروز تلاش قابل‌توجهی برای معرفی نانوجاذب‌های جدید برای استخراج یا حذف نقره شده است [۹ تا ۱۵]. نوراسیکین

اتمان و همکارانش، یک غشای مایع تعلیقی با سیانکس ۳۰۲ را برای استخراج نقره از محلول عکاسی به‌کار گرفتند [۱۶]. در کار دیگری، پترووا و همکارانش از آهن مغناطیس برای بازیابی نقره از محلول عکاسی استفاده کردند [۱۷]. جلالیان و همکارانش، با یک نانوجاذب مغناطیسی، یون‌های مس، طلا، نقره، پلاتینیم و پالادیم را استخراج کرده‌اند. این جاذب از صفحه‌های گرافن اکسید اصلاح‌شده با نانوذره‌های مغناطیسی پوشش داده‌شده با سیلیکا، تهیه‌شده است که اصلاح دوباره‌ای با هم‌بسپار پلی‌پایرول-پلی‌تیوفن نیز بر آن انجام شده است. حضور گروه‌های عاملی شامل نیتروژن و سولفور در جاذب یاد شده، امکان استخراج کارآمد یون‌ها را فراهم کرده است [۱۸]. همچنین، جایکو پارک و همکارانشان در دانشگاه ملی هانیانگ کره، توانستند یون‌های Ag^+ را با مزوحفره سیلیکا عامل‌دار شده با تیول از محلول‌های آبی استخراج کنند [۱۹]. ابراهیم‌زاده و همکارانش، نقره را با استفاده از دو جاذب نانوحفره آمینی NH_2 -MCM-41 و NH_2 -SBA-15 استخراج و شرایط بهینه را تعیین و درنهایت این جاذب را برای استخراج نقره از محلول عکاسی به‌کارگرفتند [۲۰]. فاطمه دادور و همکارانش، با روش استخراج فاز جامد توانستند به‌طور هم‌زمان سرب و نقره را استخراج کنند. در این پژوهش، ماده جاذب آلومینا، با سدیم‌دوسیل‌سولفات و لیگانده آلی آلیزارین رد- اس فعال شدند [۲۱]. جمشیدی، با استفاده از نانومتخلخل NH_2 -MCM-41 توانست روی و نقره را از محلول‌های آبی استخراج کند [۱۴].

با توجه به ویژگی منحصربه‌فرد الک‌های مولکولی نانوحفره‌های SBA-15 مانند سطح ویژه زیاد، نظم زیاد حفره‌ها، بزرگ بودن اندازه حفره‌ها، شکل منظم و یکنواختی حفره‌ها، پایداری گرمایی و آب‌گرمایی و ویژگی شیمیایی و فیزیکی مطلوب، در این کار پژوهشی، کارایی ترکیب نانومتخلخل سیلیکایی SBA-15 عامل‌دار شده با مشتق تری‌آمین‌فلوئورن در استخراج نقره موردبررسی قرار گرفت. ساختار مواد نانومتخلخل SBA-15 به‌نسبت لانه‌زنبوری است. به‌طوری‌که نانوحفره‌های شش‌وجهی با دیواره‌های سیلیکاتی پیوسته جدا می‌شوند. پس از تهیه این ترکیب، عامل‌های مؤثر بر فرایند استخراج از جمله مقدار جاذب،

تهیه SBA-15 و عامل دار کردن آن با عامل تری آمین (T-SBA-15) ماده نانومتخلخل SBA-15 براساس روش های گزارش شده، تهیه شد [۲۲ تا ۲۴]. برای این منظور، مقدار ۹۰ گرم P123 در ۲۷۰۰ گرم محلول کلریدریک اسید ۲ مولار حل و به واکنش گاه افزوده شد. محلول در دمای ۴۰°C برای دو ساعت همزده شد. سپس، ۱۹۱٫۷۵ گرم TEOS به صورت قطره قطره به محلول افزوده و مخلوط به دست آمده در این دما برای ۲۴ ساعت با همزن مکانیکی همزده شد. پس از آن دمای حمام را به ۱۰۰°C رسانده و مخلوط به دست آمده در این دما برای ۴۸ ساعت بدون همزدن نگه داشته شد. رسوب با صاف کردن در خلأ جدا و با مقدار زیادی از آب مقطر شسته شد. رسوب به دست آمده با حلال اتانول سوکسوله و برای ۶ ساعت در ۶۰۰°C کلسینه شد. سپس، ۰٫۵ گرم SBA-15 در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلأ قرار داده شد تا آب جذب شده به طور کامل جدا شود. سپس، ۸۰ میلی لیتر تولوئن خشک افزوده شد. پس از شروع بازروانی، ۳٫۵ میلی گرم پاراتولوئن سولفونیک اسید و ۱٫۴ گرم ۳-۲-۲ (۲-آمینواتیل آمینو) اتیل آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به بالن افزوده شد. پس از ۲ ساعت بازروانی فرآورده صاف و ۲ بار با اتانول شسته و در دمای ۱۰۰°C برای ۱۲ ساعت خشک شد. فرآورده نهایی یعنی ترکیب نانومتخلخل SBA-15 عامل دار شده با ۳-۲-۲ (۲-آمینواتیل آمینو) اتیل آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (T-SBA-15) با روش پسانتزر به دست آمد.

تهیه ۹-برومو فلئوئورن

۹-برومو فلئوئورن براساس روش گزارش شده توسط سمپی تهیه شد [۲۵]. ۵۰ میلی لیتر محلول مولار برم در کربن تتراکلرید، قطره قطره به ۴٫۱۵ گرم فلئوئورن در ۵۰ میلی لیتر کربن تتراکلرید، تحت پرتو فرابنفش با طول موج ۲۵۴ nm افزوده شد. پس از تبخیر حلال، جامد باقی مانده در اتانول داغ صنعتی بلورگیری مجدد شد و بلورهای سفید سوزنی شکل ۹-برومو فلئوئورن به دست آمد. نقطه ذوب بلورهای به دست آمده در گستره ۱۰۲ تا ۱۰۴°C اندازه گیری شد. طیف جرمی این ترکیب پیک های m/e

زمان استخراج، اثر pH و اثر غلظت بهینه شد. سنجش مقدار نقره با روش طیفسنجی جذب اتمی شعله ای انجام شد. در نهایت استخراج نقره از محلول عکاسی مورد آزمایش قرار گرفت.

بخش تجربی

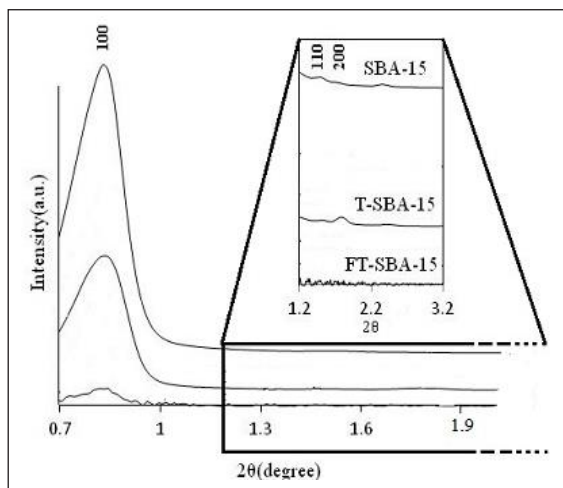
مواد

ماده فعال در سطح بلوک هم پسپار (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) P123 از شرکت آلدریچ، پیش ماده معدنی سیلیکادار تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS)، فلئوئورن C₁₃H₁₀(Br)₂، برم ۳-۲-۲ (۲-آمینواتیل آمینو) اتیل آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان، تولوئن، اتانول، پاراتولوئن سولفونیک اسید، کربن تتراکلرید، سدیم تیوسولفات و کلریدریک اسید ۳۷٪ همگی از شرکت مرک تهیه شدند. نمک نترات عناصر متفاوت مانند کروم، منگنز، منیزیم، کلسیم، نیکل، کبالت، کادمیم، نقره، آهن، مس، سرب و روی همگی از شرکت مرک تهیه شدند. محلول غلیظ نقره به غلظت ۱۰۰۰ mg l⁻¹ با حل کردن مقدار کافی از نمک نقره در آب مقطر تهیه شد. غلظت های رقیق تر مورد نیاز با رقیق سازی این محلول تهیه شدند.

دستگاه ها

بررسی ساختار مواد متخلخل تهیه شده، با طیفسنج پراش پرتو ایکس در گستره ۲θ از زاویه ۰٫۵ تا ۱۰ درجه به کمک دستگاه Bruker مدل D8-advance با منبع CuKα با اختلاف پتانسیل ۴۰ kV و شدت جریان ۳۰ mA انجام شد. بررسی جذب-وا جذب نمونه ها نسبت به نیتروژن با دستگاه Belsorp Mini II ساخت کشور ژاپن و شناسایی گروه های عاملی که بر سطح مزوحفره قرار گرفته اند، با دستگاه IR مدل EQUINOX 55 شرکت BRUKER (Germany) انجام شد. طیف Mass (Germany) Agilent Technologies 5973 NetWork (USA) جرمی گرفته شد. دستگاه طیفسنج جذب اتمی شعله ای (Flame-AAS) مدل AA-67/G، ساخت شرکت PG کشور انگلستان، با شعله هوا-استیلن برای اندازه گیری کاتیون ها در طول موج های مناسب به کار گرفته شد.

فضایی (p6mm) را تأیید می کند [۲۶].



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه پایین SBA-15 و نمونه‌های عامل‌دار شده

در حالت T-SBA-15، شدت پیک (۱۰۰) پس از تثبیت گروه‌های آمین بر سطح به دلیل تفاوت در پراش از حفره‌ها و دیواره‌ها و پوشش نامنظم گروه‌های آلی بر نانوکanal‌ها کاهش می‌یابد [۲۷]. پس از تثبیت فلوتورن در نمونه FT-SBA-15 نیز به همین دلیل، شدت پیک‌ها به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. این مشاهدات مشخص می‌کند که ساختار هگزاگونالی SBA-15 تغییر نمی‌کند و دیواره حفره‌ها در طول اصلاح سطح حفظ می‌شود. توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌ها با هم‌دمای جذب-واجذب مربوط در شکل ۲ ارائه شده‌اند. همه نمونه‌ها هم‌دمای جذب نیتروژن نوع چهارم (IV) برگشت‌پذیر با پسماند از نوع H ۱ که با آیوپاک تعریف شده است را، نشان می‌دهند. یک جابه‌جایی در موقعیت در فشارهای نسبی کم وجود دارد. همچنین یک کاهش در حجم گاز نیتروژن جذب‌شده پس از قرار گرفتن گروه‌های آمینوپروپیل و فلوتورن بر سطح دیده می‌شود. این موضوع اصلاح کانال‌های لوله‌ای را نسبت به SBA-15 اولیه نشان می‌دهد.

۸۲ (HBr⁺ 11.8) و ۲۴۶ (C₁₃H₁₀Br⁺, 47.2)، ۱۶۵ (C₁₃H₉⁺, 100). را نشان داد. در طیف FT-IR پیک ناحیه ۱۴۵۰ cm⁻¹ و ۷۳۰ cm⁻¹ سایر پیک‌های مربوط به حلقه فلوتورن مشهود بود.

واکنش SBA-15 تری آمین با فلوتورن (FT-SBA-15)

۲ گرم T-SBA-15 وزن شد، در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلأ قرار داده شد تا آب جذب‌شده به‌طور کامل جدا شود. سپس، ۸۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک افزوده و اجازه داده شد تا بازروانی شروع شود. سپس، ۱/۱۱ گرم ۹- برومو فلوتورن به بالن افزوده شد. پس از ۲۴ ساعت بازروانی فرآورده صاف و در دمای اتاق خشک شد. ماده به‌دست آمده با حلال اتانول به مدت ۳ شبانه‌روز سوکسوله شد.

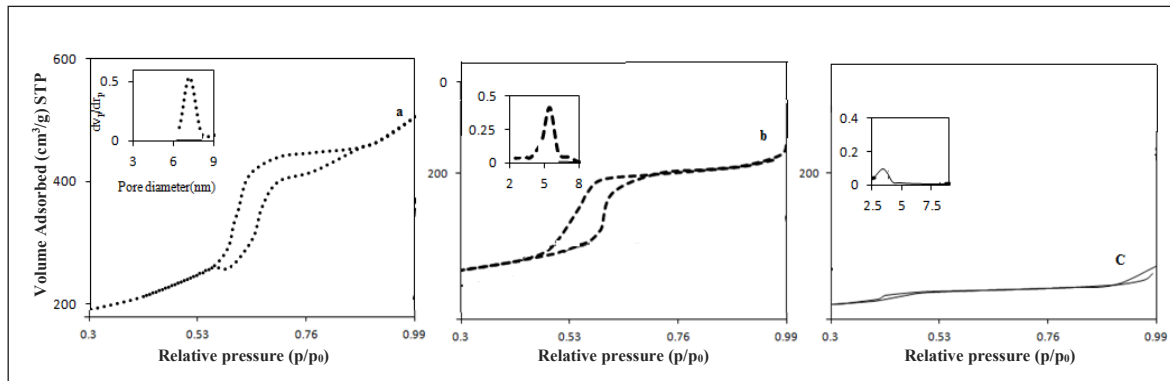
استخراج و بازیابی نقره

۲۵ ml محلول ۱۰ mg/l Ag⁺ با غلظت ۱۰ mg/l تهیه و به مقدار مناسب جاذب SBA-15 عامل‌دار شده به آن افزوده شد. مخلوط به‌دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده و سپس، از کاغذ صافی عبور داده شد. در نهایت، کاغذ صافی با ۲۰ ml تیوسولفات ۱ M شسته شد. غلظت یون Ag⁺ در محلول زیر صافی و محلول بازیابی با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای تعیین شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی سیلیکای نانو متخلخل عامل‌دار شده با مشتق تری‌آمین فلوتورن

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه‌های پایین SBA-15 و سطوح عامل‌دار شده را نشان می‌دهد. همه نمونه‌ها انعکاس شدیدی مربوط به صفحه (۱۰۰) در زاویه ۲θ اطراف ۰.۸۷ دارند که این انعکاس به‌طورعمومی برای SBA-15 تشخیص داده می‌شود [۲۲]. برای SBA-15 دو پیک اضافی مربوط به صفحه‌های انعکاسی (۱۱۰) و (۲۰۰) مشاهده می‌شود که مجموع این صفحه‌ها ساختار هگزاگونال دو بعدی با گروه



شکل ۲ هم‌دم جذب- و اجذب برای (a) SBA-15، (b) T-SBA-15 و (c) FT-SBA-15 (شکل داخلی: منحنی توزیع اندازه حفره‌ها)

جذب نیتروژن در فشارهای نسبی پایین مربوط به جذب تک لایه‌ای N_2 است و تأییدی بر عدم حضور میکروحفره‌ها است. شکستگی تیز در ناحیه P/P_0 از ۰٫۴ تا ۰٫۶ برای T-SBA-15 در هم‌دم‌های جذب- و اجذب تراکم مویینیگی در مزوحفره را نشان می‌دهد. این گستره به‌طور شفاف مربوط به قطر حفره‌هایی از نوع مزوحفره است. توزیع اندازه حفره‌ها براساس شاخه و اجذب هم‌دم‌های جذب- و اجذب با روش BJH محاسبه می‌شود. با توجه به منحنی‌های توزیع اندازه حفره‌ها در شکل ۲، توزیع اندازه حفره باریکی برای SBA-15 اصلاح‌شده با گروه‌های آمینو و فلوتورن مشاهده می‌شود. یکنواختی مزوحفره در این نمونه‌های اصلاح‌شده قابل‌مقایسه با SBA-15 است و نشان می‌دهد که ساختار دیواره معدنی اولیه حفظ‌شده است.

شکل ۳ طیف‌های FT-IR نمونه‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. در طیف SBA-15 نوار در 3434 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های OH است. ارتعاشات کششی مربوط به Si-O به صورت دو نوار ظاهر می‌شود: یک نوار پهن و قوی در 1086 cm^{-1} و یک نوار ضعیف‌تر در 800 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۸]. فراوانی گروه‌های سیلانول در SBA-15 اولیه در سطح کانال‌های مزوحفره وجود دارد که پس از پیوند گروه‌های آمینو شدت نوار 3434 cm^{-1} کاهش می‌یابد. همچنین، در طیف T-SBA-15 نوارهای جذبی جدید در 1598 cm^{-1} و 1465 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات خمشی گروه‌های N-H است. نوار 2930 cm^{-1} هم به ارتعاشات کششی گروه‌های متیلن از زنجیره پروپیل آمین مربوط است. این نتایج مشخص می‌کند که گروه‌های پروپیل آمین با سطح SBA-15 پیوند دارند. در مورد نمونه فلوتورن‌دار FT-SBA-15 نوارهای تیز در 742 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات ساختاری حلقه C=C است. همچنین، نوارهای ضعیف در 1610 cm^{-1} و 1449 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات از همین نوع است که پیوند فلوتورن با سطح را نشان می‌دهد.

جدول ۱ قطر حفره (D_{BJH})، مساحت سطح (S_{BET}) و حجم حفره (V_{total}) و ضخامت دیواره SBA-15 (wt) و نمونه‌های عامل دار شده

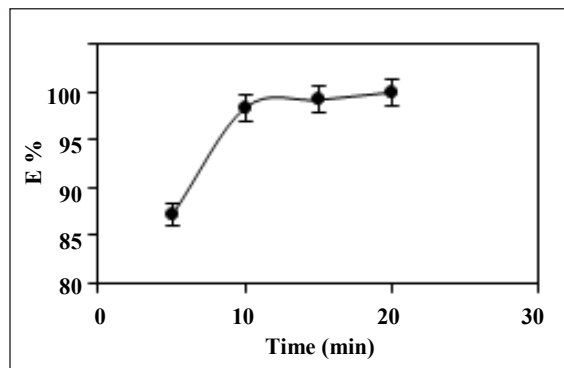
نمونه	D_{BJH} (nm)	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{total} (cm^3g^{-1})	w_t (nm)
SBA-15	۶٫۱	۵۸۷	۰٫۷۸۰	۶٫۷
T-SBA-15	۴٫۷	۲۱۸	۰٫۳۵۹	۷٫۵
FT-SBA-15	۳٫۲	۶۴	۰٫۱۱۳	۸٫۹

در مقایسه با SBA-15 کاهش قطر حفره ۱٫۴ نانومتر برای T-SBA-15 مشاهده می‌شود. همچنین کاهش قطر حفره حدود

برپایه نتایج به دست آمده استخراج با مقدار ۱۰ mg از مزوخره عامل دار شده به طور کامل کمی بوده و با افزایش بیشتر جاذب تغییری در مقدار استخراج به دست نیامده است. در مقادیر کمتر جاذب، محلهای جذب در دسترس آنالیت کمتر از مقدار لازم خواهند بود و در نتیجه استخراج کامل به دست نمی آید.

بررسی اثر زمان تماس بر استخراج

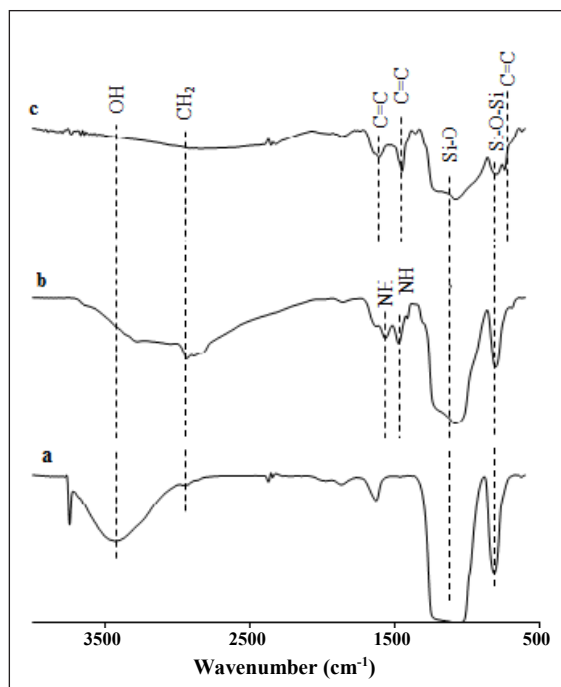
زمان تماس تأثیر بسیار زیادی در جذب یونهای فلزی دارد. تأثیر زمان بر بازده استخراج، با تهیه محلول Ag^+ با غلظت ۱۰ mg/l و افزودن ۱۰ mg جاذب SBA-15 عامل دار به ۲۵ ml از این محلول و هم زدن در زمانهای متفاوت بین ۵ تا ۲۰ دقیقه، بررسی شد. پس از صاف کردن محلول، غلظت یون Ag^+ در محلول زیر صافی با طیفسنجی جذب اتمی تعیین شد. نتایج این بررسی در شکل ۵ آورده شده است. این نتایج نشان می دهد، استخراج کمی یون در زمانهای بیشتر از ۱۰ دقیقه میسر است. با توجه به اینکه در هر استخراجی سرعت بیشتر و یا زمان کوتاه تر استخراج مطلوب است، در کارهای بعدی زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان استخراج بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ۵ نمودار تغییرات درصد استخراج Ag^+ بر حسب زمان

انتخاب pH مناسب برای استخراج Ag^+

یکی از مهم ترین فاکتورهای مؤثر بر فرایند استخراج، pH محلول است. برای بررسی اثر pH بر جذب یون نقره، ابتدا تعدادی محلول به حجم ۲۵ ml حاوی ۱۰ mg/l یون Ag^+ تهیه شد.

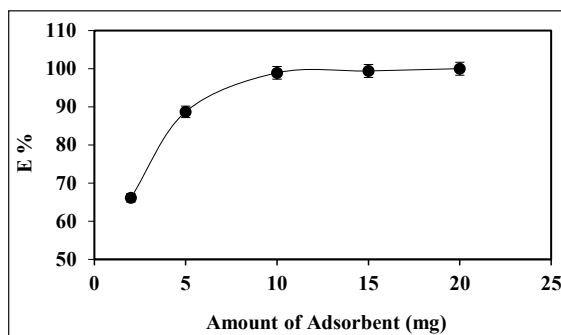


شکل ۳ طیفهای فرورسرخ (a) T-SBA-15، (b) SBA-15 و

(c) FT-SBA-15

بررسی اثر مقدار جاذب بر استخراج

از آنجاکه به کارگیری بیش از حد جاذب از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست، یافتن مقدار بهینه جاذب ضروری به نظر می رسد. به ۲۵ ml محلول ۱۰ mg/l نقره، مقادیر ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم از SBA-15 عامل دار شده افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده و از روی کاغذ صافی عبور داده شد. در نهایت، غلظت یون Ag^+ در محلول زیر صافی با طیفسنجی جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. نتایج در شکل ۴ آورده شده است.

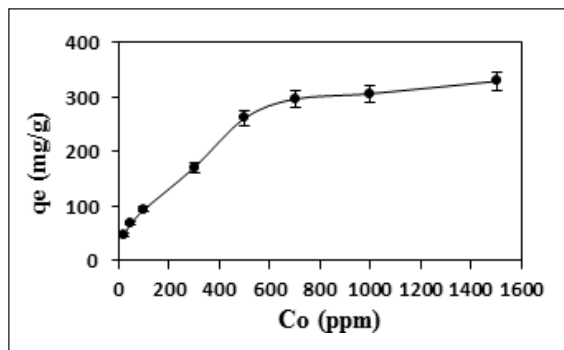


شکل ۴ نمودار تغییرات درصد استخراج Ag^+ بر حسب مقدار SBA-15 عامل دار شده

کند. نتایج این بررسی نشان داد که عامل دار کردن جاذب با مشتق تری آمین فلوتورن، تمایل سطح جاذب را برای جذب نقره به طور چشمگیری افزایش داده است.

بررسی تأثیر غلظت نقره بر ظرفیت جذب جاذب

برای این هدف، محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰ تا 1500 mg l^{-1} از نقره تهیه و ۲۵ ml از این محلول‌ها با ۱۰ mg از جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه در تماس قرار گرفت و مقدار یون استخراج شده اندازه‌گیری شد. نتایج آورده شده در شکل ۷ نشان می‌دهد که در یک مقدار ثابت از جاذب، مقدار نقره جذب شده بر جاذب با افزایش غلظت اولیه محلول نقره، افزایش می‌یابد اما در بالاتر از یک حدی دیگر نقره بیشتری جذب نمی‌شود. زیرا افزایش اولیه غلظت، باعث افزایش گرادیان غلظت شده و در نهایت مقدار نقره بیشتری نیز جذب می‌شود. در حالی که در یک مقدار حدی دیگر، تمام ظرفیت جاذب اشغال شده و امکان جذب بیشتری نخواهد بود. این مقدار حدی همان بیشترین ظرفیت جاذب است.

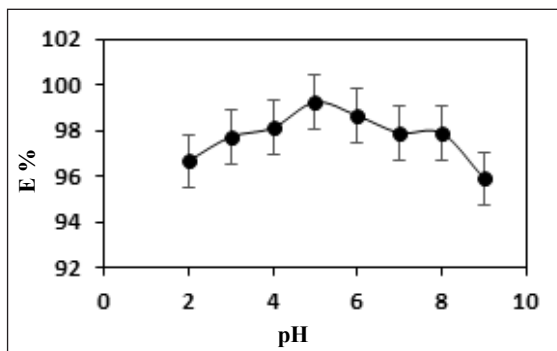


شکل ۷ منحنی تغییرات ظرفیت جذب جاذب با افزایش غلظت Ag^+

منحنی‌های هم‌دمای جذب سطحی

رابطه تعادلی بین مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جاذب (q_e) و غلظت تعادلی همین ماده در محلول (C_e) در دمای ثابت هم‌دمای جذب است. برای یافتن هم‌دمای جذبی این جاذب، محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰ تا 1500 mg l^{-1} از نقره تهیه و ۲۵ ml از این

این محلول با استفاده از نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید رقیق در pHهای متفاوت تنظیم شد. سپس، به هر یک از محلول‌ها ۱۰ mg جاذب SBA-15 عامل دار شده افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. محلول را از روی کاغذ صافی عبور داده و غلظت یون Ag^+ در محلول زیر صافی با طیف‌سنجی جذب اتمی تعیین شد. با توجه به شکل ۶ که نتایج این بررسی را نشان می‌دهد، مشخص است که این یون در تمامی pHهای مورد بررسی یعنی در گستره ۲ تا ۹ با بازده بالای ۹۵٪ استخراج شده است. اما بهترین نتایج در گستره ۴ تا ۷ به دست آمده است. در pHهای خیلی پایین به علت پروتونه شدن اتم‌های نیتروژن موجود در جاذب عامل دار شده، برهم‌کنش جاذب و یون نقره کمی کاهش یافته است. در pHهای بالا نیز امکان تبدیل یون‌های نقره به هیدروکسید آن وجود دارد.



شکل ۶ تغییرات درصد استخراج Ag^+ نسبت به تغییر pH محلول

بررسی تأثیر گروه عاملی جاذب SBA-15 بر استخراج نقره

برای بررسی تأثیر اصلاح سطح SBA-15 بر بازده استخراج نقره، دو محلول نقره با غلظت ۱۰ mg/l تهیه شد. به یک محلول مقدار ۱۰ میلی‌گرم از جاذب SBA-15 عامل دار نشده و به دیگری ۱۰ میلی‌گرم از جاذب SBA-15 عامل دار شده با مشتق تری آمین فلوتورن افزوده و هر دو به مدت ۱۰ min هم‌زده شدند. سپس، محلول‌ها صاف و غلظت نقره باقی‌مانده در آن‌ها اندازه‌گیری شد. درصد استخراج نقره با استفاده از SBA-15 اصلاح نشده تنها حدود ۶٪ بود، در حالی که SBA-15 عامل دار شده با مشتق تری آمین فلوتورن توانست نقره را با بازده بالای ۹۹٪ استخراج

برای رسم هم‌دمای فرندلیچ باید $\log q_e$ نسبت به $\log C_e$ رسم شود. با توجه به منحنی هم‌دمای به‌دست آمده مشخص شد که فرایند جذب از مدل هم‌دمای فرندلیچ پیروی نمی‌کند ($R^2=0.925$). در واقع ضرایب همبستگی به‌دست‌آمده از برازش داده‌ها با به‌کارگیری هم‌دمای فرندلیچ نشان‌دهنده نامطلوب بودن این مدل در تشریح رفتار جذب نقره بر جاذب موردنظر است. در جدول ۲ به عامل‌های متفاوت هم‌دمای جذب فرندلیچ آورده شده است.

جدول ۲ ضرایب هم‌دمای جذب خطی لانگمویر و فرندلیچ

q_m	K_d	R^2	عامل‌های هم‌دمای لانگمویر
۳۵۷,۱۴	۱۲۷	۰,۹۸۰	
K_f	$1/n_f$	R^2	عامل‌های هم‌دمای فرندلیچ
۳۴,۶۵	۰,۳۱۱	۰,۹۲۵	

انتخاب نوع و حجم مناسب محلول بازیابی کننده

به منظور انتخاب نوع و حجم محلول مناسب برای بازیابی یون Ag^+ ، ابتدا محلول این یون با غلظت 10 mg/l تهیه شد. حجم‌های یکسانی از محلول تهیه‌شده، هر یک به‌طور جداگانه، با 10 mg جاذب SBA-15 عامل‌دار شده به مدت 10 دقیقه هم‌زده و سپس، از روی کاغذ صافی عبور داده شدند. سپس، کاغذهای صافی با حجم‌های 15 ، 20 و 25 میلی‌لیتر محلول سدیم تیوسولفات 1 M و 25 میلی‌لیتر نیتریک اسید 3 M شسته شدند. غلظت یون Ag^+ در محلول‌های بازیابی شده اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۳ نشان می‌دهند که بازیابی با 20 ml محلول سدیم تیوسولفات 1 M به‌طور کمی عملی است. سدیم تیوسولفات کمپلکس بسیار قوی با نقره تشکیل می‌دهد و آن را از جاذب جدا می‌کند.

جدول ۳ اثر حجم محلول بازیابی کننده بر بازده بازیابی نقره

محلول بازیابی کننده	حجم محلول (ml)	درصد بازیابی
$Na_2S_2O_3 (1 \text{ M})$	۱۵	$94.41 (\pm 1.13)$
$Na_2S_2O_3 (1 \text{ M})$	۲۰	$98.79 (\pm 0.56)$
$Na_2S_2O_3 (1 \text{ M})$	۲۵	$99.51 (\pm 0.70)$
$HNO_3 (3 \text{ M})$	۲۵	$71.24 (\pm 0.90)$

محلول‌ها با 10 mg از جاذب در دمای 25 درجه سانتی‌گراد به مدت 10 دقیقه در تماس قرار گرفت. سپس، مقادیر نقره جذب‌شده اندازه‌گیری و داده‌های جذب با هم‌دمای لانگمویر و فرندلیچ تجزیه و تحلیل شدند.

در مدل لانگمویر فرض می‌شود که جریان جذب سطحی شیمیایی، سرانجام به تشکیل یک لایه تک مولکولی بر سطح جاذب منجر شود و منحنی هم‌دمای جذب سطحی از بررسی تعادلی به‌دست می‌آید که میان آنالیت و تک لایه‌ای که به‌طور ناتمام تشکیل یافته، برقرار شده است. شکل خطی معادله لانگمویر می‌تواند به صورت معادله ۲ تعریف شود [۲۹]:

$$C_e/q_e = k_d/q_m + C_e/q_m \quad (2)$$

که در آن q_m حداکثر فضای موجود برای جذب یا ظرفیت جذب، C_e غلظت تعادلی، k_d ثابت تفکیک و q_e مقدار آنالیت جذب‌شده بر واحد وزن جاذب است. برپایه این معادله، اگر تغییرات C_e/q_e نسبت به C_e رسم شود، خطی به‌دست می‌آید که از شیب آن q_m و از عرض از مبدأ آن k_d را می‌توان به دست آورد. وضعیت خطی هم‌دمای جذب لانگمویر ($R^2=0.980$) نشان‌دهنده پیروی پدیده جذب سطحی از الگوی لانگمویر است. عامل‌های هم‌دمای لانگمویر در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به مقدار q_m که نشان‌دهنده حداکثر ظرفیت جذب جاذب است، مشخص می‌شود که هر گرم از این جاذب توانایی جذب 357 میلی‌گرم نقره را دارد. داده‌های جذب با استفاده از هم‌دمای فرندلیچ نیز تجزیه و تحلیل شدند. این مدل با فرض جذب بر سطوح غیریکنواخت همراه با برهم‌کنش بین مولکول‌های حل‌شونده و توزیع غیریکنواخت گرمای جذب بر سطح مشتق شده است. هم‌دمای فرندلیچ به شکل لگاریتمی به صورت خطی بر پایه معادله ۳ در می‌آید [۳۰].

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (3)$$

بررسی قابلیت به کارگیری مجدد جاذب

اندازه‌گیری شد. بدین منظور، در ۵ بالن ۵۰ میلی‌لیتری مقدار ۱۰ ml از محلول عکاسی ریخته و سپس، مقادیر مشخصی از محلول استاندارد نقره به آن افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. جذب تمام محلول‌ها در طول موج بیشینه نقره، با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری و برای محاسبات غلظت نقره استفاده شد. نتایج در جدول ۵ مشخص می‌کند که جاذب SBA-15 عامل‌دار شده در محلول‌هایی با بافت پیچیده یا شلوغ نیز می‌تواند مؤثر باشد و مقدار قابل توجهی یون نقره را با بازده بالای ۹۵٪ از محلول‌های عکاسی استخراج کند.

جدول ۴ اثر حضور سایر یون‌ها بر استخراج نقره

یون‌های افزوده شده به محلول	مقدار یون افزوده شده (mg/l)	درصد بازیابی نقره
Zn ²⁺	۱۰۰	۹۹٫۱(±۰٫۶)
Pb ²⁺	۶۰	۹۸٫۳(±۰٫۹)
Cd ²⁺	۸۰	۹۹٫۱(±۰٫۵)
Co ²⁺	۱۵۰	۹۷٫۴(±۰٫۸)
Mg ²⁺	۱۵۰	۹۸٫۲(±۰٫۷)
Mn ²⁺	۱۵۰	۹۸٫۹(±۰٫۵)
Cr ³⁺	۱۰۰	۹۸٫۰(±۰٫۶)
Ni ²⁺	۱۰۰	۹۷٫۷(±۰٫۷)
Ca ²⁺	۱۵۰	۹۹٫۴(±۰٫۶)
Fe ²⁺	۱۰۰	۹۸٫۰(±۰٫۹)
Cu ²⁺	۱۰۰	۹۹٫۵(±۰٫۸)

جدول ۵ استخراج نقره از محلول عکاسی

غلظت اولیه نقره (mg/l)	غلظت نهایی نقره (mg/l)	درصد استخراج نقره
الف- ۱۰٫۷ (۱٫۴)	۰٫۵ (۲٫۰)	۹۵٫۳(۰٫۱)
الف مقادیر داخل پرانتز RSD% بر اساس سه با تکرار اندازه‌گیری است.		

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پس از تهیه ترکیب نانومتخلخل SBA-15 عامل‌دار شده با مشتق تری‌آمین فلوتورن، قابلیت کاربرد آن برای حذف سریع و ساده مقادیر جرئی یون Ag⁺ برای نخستین

در این پژوهش، قابلیت استفاده مجدد از جاذب مورد بررسی قرار گرفت. جاذب SBA-15 عامل‌دار شده با مشتق تری‌آمین فلوتورن در چند چرخه جذب و واجذب نقره به کار گرفته شد. در هر چرخه، ۱۰ میلی‌گرم جاذب به ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱۰ mg/l نقره افزوده و ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس، با استفاده از کاغذ صافی، جاذب از محلول جدا و با ۲۰ میلی‌لیتر محلول سدیم تیوسولفات ۱ مولار شسته شد. در نهایت، نتایج نشان دادند که ظرفیت جذب جاذب تا ۵ چرخه به تقریب ثابت بوده و در چرخه‌های بعدی به آهستگی کاهش یافته است.

بررسی مزاحمت‌ها

اثر مزاحمت یون‌های دیگر بر استخراج یون Ag⁺ بررسی شد. بدین منظور، چند محلول با حجم ۲۵ ml حاوی ۱۰ mg/l نقره تهیه و مقادیر مشخصی از عامل مزاحم به محلول اولیه افزوده و استخراج و بازیابی نقره انجام شد. در این بررسی، یون مزاحم به یونی گفته می‌شود که باعث تغییری بیش از ۵٪ ± در استخراج آنالیت شود. نتایج در جدول ۴ نشان می‌دهند که در بیشتر موارد، تا سطح قابل توجهی از غلظت کاتیون‌های بررسی شده مزاحمتی در استخراج گونه اصلی وجود ندارد. این نتایج تأیید می‌کنند که جاذب مورد استفاده، گزینش‌پذیری خوبی نسبت به یون نقره دارد. نظریه اسید-باز سخت و نرم پیروسون، برهم‌کنش بین Ag⁺ در نقش اسید لوئیس و گروه‌های پروپیل‌آمین پیوند خورده داخل حفره مزوحفره به‌عنوان باز لوئیس را توضیح می‌دهد. نتیجه مشابه در بررسی‌های دیگر مشاهده شده است [۳۱].

کاربرد روش در محلول عکاسی

برای بررسی امکان کاربرد روش پیشنهادی در نمونه حقیقی، این روش برای محلول عکاسی به کار گرفته شد. به این منظور، ۵۰ ml از محلول عکاسی با ۲۰ mg از جاذب به مدت ۱۰ دقیقه در تماس قرار گرفت و سپس، صاف شد. غلظت نقره در محلول عکاسی پیش و پس از استخراج به روش افزایش استاندارد

۹۵٪ از محلول عکاسی استخراج شد.

سیاسگزاری

پژوهش حاضر با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری به اجرا در آمده است. بدین وسیله از آن واحد دانشگاهی تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

بار بررسی و اثبات شد. نتایج نشان دادند که استخراج نقره در زمان به نسبت کوتاه ۱۰ دقیقه و در گستره به نسبت وسیع pH امکان پذیر است. داده‌های جذب با استفاده از همدمای لانگمویر و فرندلیچ تجزیه و تحلیل شدند و مشخص شد فرایند جذب از مدل همدمای لانگمویر پیروی می‌کند. بیشترین ظرفیت جذب جاذب SBA-15 عامل‌دار شده $(\pm 1/8)$ ۳۵۷/۱۴ میلی‌گرم نقره بر گرم جاذب به دست آمد. در نهایت یون نقره با بازده قابل قبول بالای

مراجع

- [1] Modi, A.; Shukla, K.; Pandya, J.; Parmar, K.; J. Emerg. Tech. and Adv. Engin. 2, 599-606, 2012.
- [2] Hosoba, M.; Oshita, K.; Katarina, R.K.; Takayanagi, T.; Oshima, M.; Motomizu, S.; Anal. Chim. Acta. 639, 51-56, 2009.
- [3] Mehboob, M.; Ali, M.; Ahmed, I.; Wasay, A.; Raza, R.; Ramzan, S.; Ahmed, F.; J. of Sci. Technol. 6(2), 79-81, 2016.
- [4] Ajiwe, V.I.E.; Anyadiegwu, I.E.; Sep. Purif. Technol. 18, 89-92, 2000.
- [5] Okorosaye, K.O.; Jack, I.R.; Am. J. Sci. Ind. Res. Sci. 3, 390-394, 2012.
- [6] Lakshmi, B.K.M.; Hemalatha K.P.J.; Front. Environ. Microbio. 2(6), 45-48, 2016.
- [7] Galarpe, V.R.K.R.; Leopoldo, G.D.; Eng. Technol. Appl. Sci. Res. 7(5), 2094-2097, 2017.
- [8] Liu, Y.; Liang, P.; Guo, L.; Talanta 68, 25-30, 2005.
- [9] Pourreza, N.; Rastegarzadeh, S.; Larki, A.; J. Industrial. Eng. Chem. 20, 127-132, 2014.
- [10] Huang, W.; Liang, Y.; Deng, Y.; Cai, Y.; He2, Y.; Microchim. Acta. 46, 4671-4677, 2017.
- [11] Ganjali, M.R.; Daftari, A.; Hajiaghababaei, L.; Badaei, A.R.; Saberyan, K.; Ziarani, G.M.; Moghimi, A.; Water Air Soil Pollut. 173, 71-80, 2005.
- [12] Salmani, M.; Ehrampoush, M.; Jahromi, M.; Askarishahi, M.; J. Environ. Health. Sci. Eng. 11, 21-27, 2013.
- [13] Ganjali, M.R.; Hajiaghababaei, L.; Norouzi, P.; Pourjavid, M.R.; Badaei, A.R.; Saberyan, K.; Ghannadi maragheh, M.; Salavati-Niasari, M.; Ziarani, G.M.; Anal. Lett. 38, 1813-1821, 2005.
- [14] Jamshidi Ghadikolaie, N.; Bahramifar, N.; Ashrafi, F.; Res. J. App. Sci. Eng. Tech. 6, 26-32, 2013.
- [15] Li, X.; Wang, Y.; Cui, X.; Lou, Z.; Shan, W.; Xiong, Y.; Hydrometallurgy 176, 192-200, 2018.
- [16] Othman, N.; Mata, H.; Goto, M.; J. Membr. Sci. 282, 171-177, 2006.
- [17] Petrova, T.M.; Karadjova, V.A.; Fachikov, L.; Hristov, J.; Int. Rev. Chem. Eng. 4, 373-378, 2012.
- [18] Jalilian, N.; Ebrahimzadeh, H.; Akbar Asgharinezhad, A.; Molaei, K.; Microchim. Acta. 184, 2191-2200, 2017.
- [19] Hyunjung, K.; Jaikoo, P.; Hanyang University, International Conference on Biology, Environment and Chemistry IPCBEE, 24, 2012.
- [20] Ebrahimzadeh, H.; Shekari, N.; Tavassoli,

- N.; Amini, M.M.; Adineh, M.; Sadeghi, O.;
Microchim. Acta. 170, 171-178, 2010.
- [21]*
* دادور، فائضه، پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده علوم،
دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۹۵).
- [22]Zhao, D.; Huo, Q.S.; Feng, J.L.; Chmelka,
B.F.; Stucky, G.D.; J. Ar. Chem. Soc. 120,
6024-6036, 1998.
- [23]Badiei, A.; Goldooz, H.; Ziarani, G.M.; Appl.
Surf. Sci. 257, 4912-4918, 2011.
- [24]Hamoudi, S.A.; Nemr, E.; Belkacemi, K.;
J.Collo. Inter. Sci. 343, 615-620, 2010.
- [25]Sampey, J.R.; Reid, E.E.; J. Am. Chem. Soc.
69, 234-235, 1947.
- [26]Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.;
Fredickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky,
G.D.; Science 279, 548-552, 1998.
- [27]Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C.H.; Ryoo, R.;
Chem. Mater. 12, 1961-1968, 2000.
- [28]Socrates, G.; "Infrared and raman charac-
teristic group frequencies" New York, USA;
John Wiely, 3rd ed., 2004.
- [29]Langmuir, I.; J. Am. Chem. Soc. 38, 2221-
2295, 1916.
- [30]Freundlich, H.M.F.; Z Phys. Chem. 57, 385-
471, 1906.
- [31]Lam, K.F.; Chen, X.; Fong, C.M.; Yeung,
K.L.; Chem. Commun. 7, 2034-2036, 2008.

Extraction of silver from photography solution by using of nanoporous SBA-15 adsorbent functionalized with tri-amine fluorine

Leila Hajiaghababaei^{1,*}, Alireza Badiei², Maryam Kheradmand³,
Mohammad Reza Ganjali⁴, Ghodsi Mohammadi Ziarani⁵

1. Associate Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, Yadegar -e- Imam Khomeini (RAH) Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Prof. of Inorganic Chemistry, School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran
3. Master of Science in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, Yadegar -e- Imam Khomeini (RAH) Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. Prof. of Analytical Chemistry, Center of Excellence in Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran
5. Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran

Received: January 2018, Revised: February 2018, Accepted: March 2018

Abstract: In this research, nanoporous silica SBA-15 was modified with 3-[2-(2-amino ethyl amino) ethyl amino] propyl trimethoxysilan. Then, a fluorene derivative was grafted on inner surface and triamine fluorene functionalized nanoporous SBA-15 was synthesized. The resultant material was characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption measurements, infrared spectroscopy for investigation of porosity and functional groups of mesoporous silica. This material was used for extraction of silver in aqua solution. Flame atomic absorption spectrometry was used to determine the ions concentration in the eluted solution. The effect of several variables, such as amount of adsorbent, contact time, pH, metal concentration, and presence of other metals in the medium have been studied. Silver ions was completely extracted using 10 mg of adsorbent after 10 minutes. The experimental data were analyzed using the Langmuir and Freundlich adsorption models and the data was found to fit well into the Langmuir model. The maximum adsorbent capacity was determined 357.14 (±1.8) µg silver per each milligram of functionalized SBA-15 adsorbent. Finally, the adsorbent was used successfully for extraction of silver from photography solution.

Keywords: triamine fluorene, nanoporous silica, SBA-15, silver extraction, photography solution