

مروری بر جاذب‌های اصلاح‌شده پایه سیلیکا و بسپار برای حذف آلاینده‌های آب و فاضلاب

مرتضی داورپناه، علی احمدپور*

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام‌نگار: ahmadpour@um.ac.ir

چکیده

جاذب‌های اصلاح‌شده دسته جدیدی از جاذب‌ها هستند که در دهه اخیر برای رفع کاستی‌های جاذب‌های معمولی توسط محققین معرفی شده‌اند. این دسته بزرگ از جاذب‌ها می‌توانند از ترکیب دو یا چندتایی مواد آلی، معدنی و بسپاری تهیه شوند. در این بین، جاذب‌های پرکاربردی که عملکرد خوبی در جذب آلاینده‌های فاز آبی دارند، به طور کلی در دو دسته جاذب‌های اصلاح‌شده بر پایه سیلیس و بسپار قرار می‌گیرند. در مقاله حاضر به این دو دسته از جاذب‌ها پرداخته شده و نحوه تولید، تعیین مشخصات و عملکرد آن‌ها همراه با مثال‌هایی مورد بررسی قرار می‌گیرد. در یک نگاه کلی می‌توان ادعا کرد که استفاده از سیلیس عامل‌دار شده یک روش ساده و مؤثر برای حذف فلزات سنگین است. در حالی که جاذب‌های بسپاری عامل‌دار شده گزینه مناسبی برای حذف ترکیبات آلی هستند. همچنین جاذب‌های بسپاری کی‌لیت‌ساز و جاذب‌های اصلاح‌شده (بسپاری-معدنی) عملکرد مناسبی در حذف فلزات سنگین نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی: جاذب‌های اصلاح‌شده، جاذب‌های مبتنی بر پایه سیلیس، جاذب‌های مبتنی بر پایه بسپار، تصفیه آب و

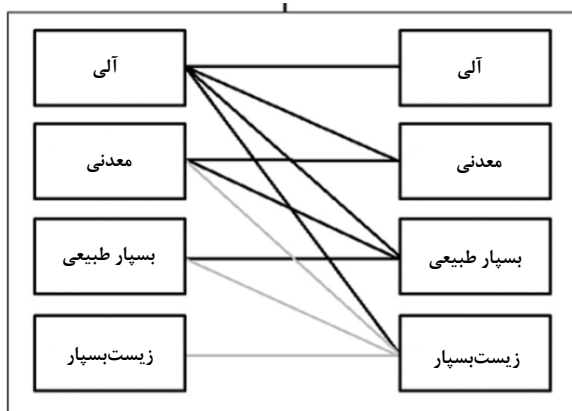
فاضلاب

۱- مقدمه

برای سلامت انسان و محیط زیست ایجاد نمایند [۴-۶]. توسعه صنایع آلاینده از یک سو و تدوین استانداردهای جهانی در مورد سلامت آب از سوی دیگر موجب شده است که حذف مؤثر آلاینده‌ها از سیستم‌های آبی همچنان به عنوان یک وظیفه مهم و چالش‌آور برای مهندسين کارخانه‌ها و دوستداران محیط زیست مطرح باشد. برای حذف آلاینده‌های آبی از روش‌های مختلفی مانند ترسیب شیمیایی [۷ و ۸]، تبادل یون [۹]، جذب [۵] و صاف کردن توسط غشاه [۱۰] استفاده می‌شود. در این میان جذب سطحی، انعطاف‌پذیری بیشتری در طراحی و عملیات دارد و در بسیاری از

آلودگی محیط زیست می‌تواند ناشی از دلایل طبیعی و یا فعالیت‌های بشر باشد. بر اساس اطلاعات زمین‌شناسی واکنش‌های انجام شده در خاک می‌تواند باعث وارد شدن مقدار زیادی آرسنیک و یا فلورئید به آب‌های زیرزمینی شود [۳-۱]. همچنین فاضلاب بسیاری از صنایع مانند صنایع ساخت ابزارآلات الکترونیکی، صنایع ساخت و پرداخت مواد فلزی و کارخانه‌های تولید رنگ و محصولات شیمیایی حاوی فلزات سنگین و ترکیبات شیمیایی خطرناکی هستند که اگر مورد توجه قرار نگیرند می‌توانند مشکلات اساسی

اصلاح شده حاصل از عامل‌دار کردن سیلیس^۱ و "جاذب‌های اصلاح شده بر پایه مواد بسیاری" معرفی شده‌اند. در هر بخش، ابتدا توضیح مختصری در مورد نوع جاذب و کاربردهای آن بیان شده است، سپس روش تولید و عملکرد چند مورد به صورت دقیق‌تر مورد بررسی قرار گرفته و در انتها جدولی از تحقیقات انجام شده در این زمینه که شامل نام جاذب، ماده جذب‌شونده و غلظت جذب شده (در صورت موجود بودن) می‌باشد، آورده شده است.



شکل ۱- انواع روش‌های ترکیب مواد جهت تولید جاذب‌های اصلاح‌شده

۲- جاذب‌های اصلاح‌شده حاصل از عامل‌دار کردن سیلیس مزوحفره^۲ (آلی - معدنی)

سیلیس مزوحفره به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد، کنترل‌پذیری و اندازه حفرات یکنواخت، بسیار مورد توجه محققین می‌باشد. اندازه بزرگ حفرات سیلیس مزوحفره علاوه بر فراهم آوردن شرایط عامل‌دار شدن این مواد توسط گروه‌های عاملی بزرگ، امکان رسیدن راحت جذب شونده به دیواره حفرات و در نتیجه سینتیک سریع جذب فیزیکی و شیمیایی را مهیا می‌سازد [۱۸].

عامل‌دار کردن دیواره حفرات سیلیس مزوحفره به عنوان مسیری ساده و پربازده به منظور افزایش سرعت و ظرفیت جذب و همچنین افزایش انتخاب‌پذیری این جاذب‌ها، مطرح است. در بین گروه‌های عاملی مختلف، گروه‌های آمینی به دلیل واکنش آسان با گروه‌های سیانول که روی دیواره حفرات وجود دارند و همچنین خواص خوبی که در جذب فلزات سنگین و ترکیبات آلی نشان می‌دهند، بسیار

موارد نتایج خوبی از نظر میزان حذف آلاینده‌ها نشان می‌دهد. به‌علاوه طبیعت برگشت‌پذیر بیشتر فرایندهای جذب باعث می‌شود که جاذب‌ها قابلیت احیا و مصرف مجدد را داشته باشند [۱۱]. همچنین در بعضی از موارد جاذب‌ها می‌توانند از پسماندهای کشاورزی و صنعتی تهیه شده و موجب کاهش هزینه فرایندهای جداسازی شوند [۱۲].

جاذب‌های بسیاری برای حذف فلزات سنگین [۱۱]، مواد آلی [۱۳]، رنگ‌ها [۱۴] و داروها [۱۵] از سیستم‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. با این حال نیاز به تولید جاذب‌های ارزان قیمت، قابل بازیافت و دارای ظرفیت جذب و انتخاب‌پذیری بالا، موجب شده است که تحقیقات در زمینه تولید جاذب‌های جدید، همچنان انجام شود. معرفی جاذب‌های اصلاح‌شده در دهه اخیر حاصل تلاش‌های مؤثر پژوهشگران برای پاسخگویی به این نیاز است.

جاذب‌های اصلاح‌شده در بعضی از موارد بسیار ساده تهیه می‌شوند و خواص بسیار خوبی از نظر میزان جذب و انتخاب‌پذیری نسبت به جاذب‌های معمولی نشان می‌دهند. به عنوان مثال پراکنده ساختن ذرات آلومین در ساختار بسیاری چیتوسان طی یک فرایند ساده، به شدت موجب بهبود خواص جاذب می‌گردد. به طوری که ظرفیت جذب جاذب اصلاح شده برای حذف فلئورید از محیط آبی حدود ۲/۵ برابر نسبت به جاذب آلومین و ۷۳ برابر نسبت به چیتوسان خالص افزایش می‌یابد [۱۶]. همچنین اصلاح ساختار سطحی غربال مولکولی (SPA-15) با گروه عاملی اکتا دسیل تری متوکسی سیلان موجب افزایش ظرفیت جذب دی متیل فتالات و دی اتیل فتالات از محلول آبی تا ۴/۸ برابر ظرفیت جذب جاذب اولیه می‌گردد [۱۷]. علاوه بر این، تحقیقات انجام شده پیرامون جذب آرسنیک از آب آشامیدنی نشان‌دهنده آن است که جاذب حاصل از پراکنده ساختن نانو ذرات هیدرات اکسید فریک^۱ بر روی پایه فیبرهای بسیاری علاوه بر ظرفیت و انتخاب‌پذیری بالا، سرعت جذب بسیار بالایی دارد و از نظر عملیاتی برای استفاده در بسترهای ثابت مناسب است [۱].

به طور کلی جاذب‌های اصلاح‌شده شامل طیف وسیعی از مواد، متشکل از ساختارهای آلی، معدنی، بسیار طبیعی و زیست‌بسیار می‌باشند (شکل (۱)). در تحقیق حاضر با بررسی حجم وسیعی از مقالات، جاذب‌های اصلاح‌شده‌ای که به منظور حذف آلاینده‌های آبی به کار رفته‌اند، گزینش شده و در دو دسته عمده "جاذب‌های

2. Mesoporous

1. Hydrated Ferric Oxide

مقاومت ساختار جاذب می‌گردد و عملکرد آن را در بسیاری از فرایندهای صنعتی محدود می‌سازد. همچنین توزیع نامناسب گروه‌های عاملی می‌تواند موجب بسته شدن دهانه حفرات شوند و با جلوگیری از نفوذ جذب‌شونده، عملکرد جاذب‌ها و کاتالیست‌ها را به شدت کاهش دهند. بنابراین برای دستیابی به عملکرد مناسب باید علاوه بر میزان گروه‌های عاملی، توزیع مناسب آن‌ها در دهانه حفرات نیز در نظر گرفته شود [۲۵ و ۲۶].

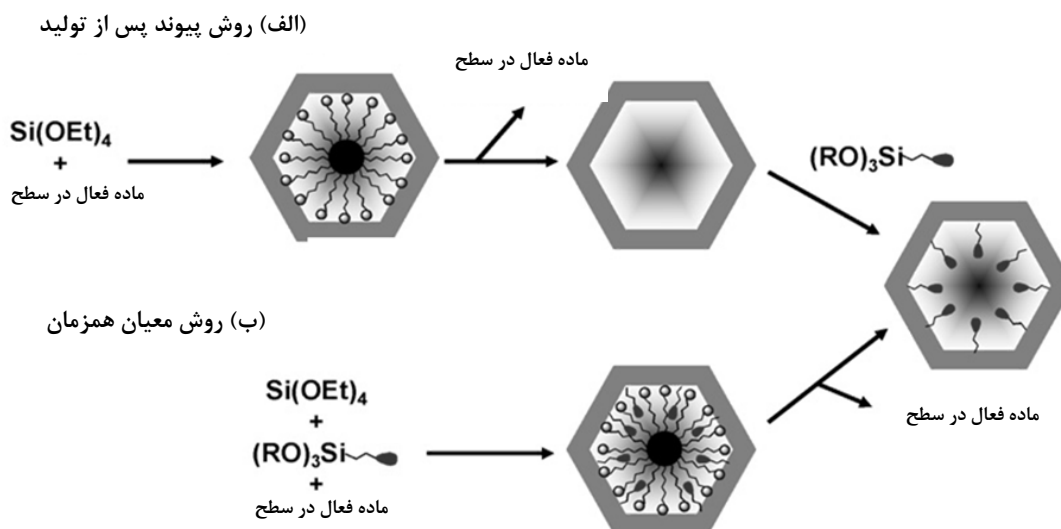
پژوهشگران در تحقیقی ساختار، پایداری و واکنش‌پذیری جاذب (MCM-41) عامل‌دار شده با وینیل که توسط روش میعان همزمان و پیوند پس از تولید تهیه شده بود را مورد بررسی قرار دادند [۲۷]. نتایج نشان‌دهنده این بود که گروه‌های وینیل در جاذب عامل‌دار شده توسط روش پیوند پس از تولید به طور یکنواخت بر روی جاذب (MCM-41) قرار نگرفته‌اند، در حالی که جاذب عامل‌دار شده توسط روش میعان همزمان توزیع همگنی از گروه‌های وینیل دارد و کانال‌های مزوحفره آن برای نفوذ جذب‌شونده بسته نشده است. در تحقیق مشابهی پاسکوا^۳ و همکارانش [۲۸] نشان دادند که واکنش‌پذیری جاذب (MCM-41) عامل‌دار شده با گروه‌های آمینو پروپیل توسط روش میعان همزمان بسیار بیشتر از روش پیوند پس از تولید است.

مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۹]. همچنین جاذب‌های (SBA-15) و (MCM-41) دو جاذب سیلیکایی مزوحفره هستند که به دلیل خواص ساختاریشان برای عامل‌دار شدن و استفاده به عنوان جاذب و کاتالیست مناسباند [۲۰ و ۲۱].

۲-۱ روش‌های عامل‌دار کردن سیلیس مزوحفره

به طور عمده عامل‌دار کردن سطحی حفرات مزو توسط دو روش "میعان همزمان"^۱ و "پیوند پس از تولید"^۲ انجام می‌شود [۲۲]. روش میعان همزمان بر پایه ترکیب همزمان تترا آلکوکسی سیلان و ارگانو آلکوکسی سیلان در محلول آبی حاوی مواد فعال در سطح برای تولید شبکه (آلی- معدنی) است. در حالی که روش پیوند پس از تولید بر پایه پیوند ارگانو آلکوکسی سیلان با گروه‌های سیلانول سطحی می‌باشد. در روش میعان همزمان شبکه (آلی- معدنی) توسط استفاده از مونومر آلکوکسی سیلان که یک گروه آلی به آن چسبیده است (مانند ۲،۱-تری متوکسی سیلان و ۴،۱-تری متوکسی سیلان بنزن) تولید می‌شود [۲۳ و ۲۴]. تفاوت عامل‌دار کردن سیلیس مزوحفره توسط دو روش ذکر شده به صورت اجمالی در شکل (۲) نشان داده شده است.

اگر چه میزان عامل‌دار شدن بیشتر، عملکرد سیلیس مزوحفره را به عنوان جاذب و کاتالیست افزایش می‌دهد، اما این کار موجب کاهش



شکل ۲- روش اجمالی فرایند عامل‌دار کردن سیلیس مزوحفره توسط روش‌های (الف) پیوند پس از تولید و (ب) میعان همزمان [۱۹]

۲-۲ روش تهیه و عملکرد (MCM-41) عامل‌دار شده با گروه آمینی

سه ماده آمینو ارگانو آلكوكسى سيلان مختلف با نام‌های (۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان) (N)، (۶-آمینو-۴-آزاهگزیل تری متوکسی سیلان) (NN) و (۹-آمینو-۷،۴-دیازونونیل تری متوکسی سیلان) (NNN) برای عامل‌دار کردن جاذب (MCM-41) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در روش میعان همزمان، (MCM-41) عامل‌دار شده توسط آمین به روش گرمایی و با استفاده از هگزا دیسیل تری متیل آمونیوم بروماید، تترا متیل آمونیوم هیدروکسید و مخلوط تترا اتیل اُرتو سیلیکات و آمینو ارگانو آلكوكسى سيلان در دمای ۳۴۳ کلوین و طی مدت چهار روز سنتز شد. بلافاصله پس از سنتز، مواد فعال سطحی توسط روش استخراج حلال از نمونه‌ها حذف شد و جاذب (MCM-41) عامل‌دار شده بدست آمد. در روش پیوند پس از تولید، ابتدا جاذب (MCM-41) خالص تهیه و تکلیس شد. پس از آن ماده حاصل در محلول تولوئن که حاوی آمینو ارگانو آلكوكسى سيلان بود تحت رفلکس قرار گرفت و در نهایت جاذب (MCM-41) عامل‌دار شده بدست آمد. لازم به ذکر است که میزان گروه‌های عاملی روی سطح جاذب توسط میزان آمینو ارگانو آلكوكسى سيلان اضافه شده به محلول حاوی تولوئن تعیین می‌گردد [۱۹].

آزمایشی به منظور مقایسه جاذب (MCM-41) عامل‌دار شده توسط آمینو ارگانو آلكوكسى سيلان‌های ذکر شده (N، NN و NNN) برای تعیین تأثیر نوع و میزان گروه‌های عاملی بر میزان جذب یون‌های Co^{2+} و Fe^{3+} از محلول آبی انجام گرفت [۲۹]. نتایج این آزمایش در جدول (۱) نشان داده شده است.

در یک نگاه کلی کاملاً مشخص است که گروه‌های عاملی بزرگتر نتیجه بهتری در میزان جذب Co^{2+} و Fe^{3+} نشان می‌دهند. همچنین نسبت مولی (N/Co) با بزرگتر شدن گروه‌های آمینی کاهش می‌یابد در حالی که نسبت مولی (N/Fe) صرفنظر از گروه‌های عاملی، تقریباً ثابت است. این موضوع بیانگر آن است که یون Co^{2+} می‌تواند یک کمپلکس چهار یا هشت وجهی با لیگاند‌های گروه‌های آمینی تولید کند، در حالی که یون Fe^{3+} قادر به انجام این کار نیست. وجود گروه‌های عاملی زیاد در موارد (gNN-(MCM-41)) و (gNNN-(MCM-41)) موجب کاهش جذب Co^{2+} می‌شود. این مورد برای جاذب (gNNN-(MCM-41)) در جذب Fe^{3+} نیز دیده می‌شود. همانطور که بیان گردید دلیل این موضوع آن است که گروه‌های عاملی بیش از حد نه تنها به عنوان سایت‌های فعال برای جذب عمل نمی‌کنند، بلکه موجب بسته شدن حفرات سیلیس مزوحفره و کاهش سطح فعال نیز می‌گردند.

جدول ۱- جذب یون‌های Co^{2+} و Fe^{2+} توسط (MCM-41) عامل‌دار شده- تمام نمونه‌ها توسط روش میعان همزمان سنتز شده‌اند [۲۹]

(N/Fe)	جذب‌شده Fe^{3+}		(N/Co)	جذب‌شده Co^{2+}		گروه آمینی	نمونه‌های (MCM-41)
	(nm ⁻²)	(mmol g ⁻¹)		(nm ⁻²)	(mmol g ⁻¹)		
۲/۹۶	۰/۴۷	۰/۵۶	۶/۰۹	۰/۲۳	۰/۲۷	۱/۶۶	(dN-MCM-41)
۲/۹۸	۰/۵۵	۰/۵۷	۴/۴۶	۰/۳۷	۰/۳۸	۱/۷۰	(dNN-MCM-41)
۲/۹۷	۰/۸۱	۰/۶۰	۳/۱۱	۰/۷۷	۰/۵۷	۱/۷۸	(dNNN-MCM-41)
۱/۵۳	۱/۱۹	۱/۳۱	۲/۸۵	۰/۶۴	۰/۷۱	۲/۰۱	(gN-MCM-41)*
۲/۴۳	۱/۳۳	۱/۰۴	۹/۳۵	۰/۳۵	۰/۲۷	۲/۵۳	(gNN-MCM-41)*
۲۱/۱۰	۰/۳۰	۰/۱۸	۵۰/۸۰	۰/۱۲	۰/۰۷	۳/۸۰	(gNNN-MCM-41)*

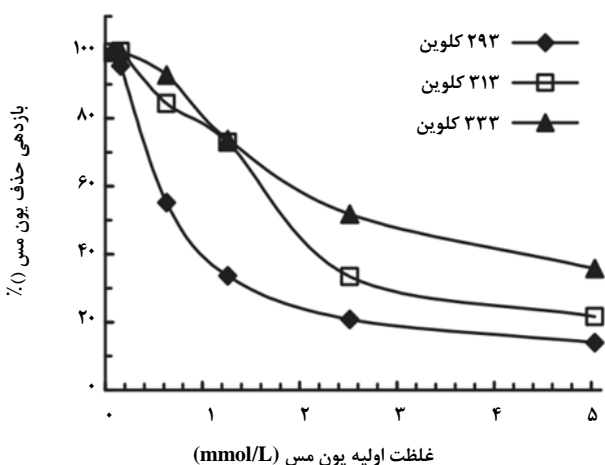
*- این نمونه‌ها با بیشترین میزان ممکن گروه‌های عاملی، عامل‌دار شده‌اند.

۳-۲ دو نمونه از تحقیقات انجام شده در زمینه عامل دار

کردن سیلیس مزوحفره

در آزمایشی به منظور جذب Cu^{2+} از محلول آبی، از ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان برای عامل دار کردن سیلیس (SBA-15) تحت روش میعان همزمان استفاده شد [۴]. صحت و مقدار محتوای آمین جاذب عامل دار شده، توسط آزمون گرماوزن سنجی تعیین گردید. تأثیر غلظت اولیه یون مس بر بازدهی حذف آن در دماهای مختلف در شکل (۳) نشان داده شده است. رفتار کاهش بازدهی حذف یون مس با افزایش غلظت اولیه به دلیل اشباع شدن سایت‌های فعال جذب در غلظت‌های بالا می‌باشد [۴].

مورد دیگری که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، افزایش میزان جذب با افزایش دماست. همانطور که در شکل (۴) نشان داده شده است، بعضی از گروه‌های آمینی ممکن است با گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح جاذب ایجاد پیوند هیدروژنی کرده و شانس خود را برای پیوند با یون‌های مس از دست بدهند. در این موارد افزایش دما موجب شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی شده و با فراهم کردن سایت‌های فعال بیشتر، موجب افزایش ظرفیت جذب یون مس می‌گردد [۴].

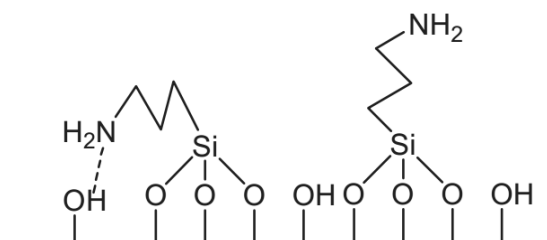


شکل ۳- تأثیر دما و غلظت اولیه بر روی بازدهی

حذف یون مس [۴]

برازش داده‌های حاصل از فرایند جذب در دمای مختلف طبق رابطه انرژی آزاد گیبس و معادله وانت‌هف، امکان تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب را مهیا می‌کند. جدول (۲) مقدار

پارامترهای ترمودینامیکی اندازه‌گیری شده در این آزمایش را نشان می‌دهد. تغییرات گرمای واکنش جذب (ΔH) نشان دهنده طبیعت گرماگیر فرایند جذب است که در تطابق با نتیجه حاصل از جذب یون مس بر روی جاذب بنتونیت [۳۰] و چیتوسان اصلاح شده [۳۱] می‌باشد. همچنین منفی بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) نشان دهنده رفتار خود به خودی سیستم بوده و افزایش این تغییرات با دما بیان کننده این است که جذب یون مس در دماهای بالا مطلوب‌تر می‌باشد [۴].



شکل ۴- پیوند هیدروژنی گروه آمینی با گروه هیدروکسیل موجود در سطح جاذب سیلیس [۴]

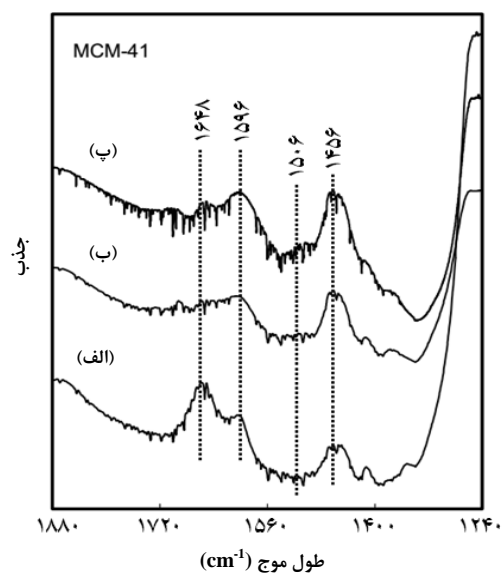
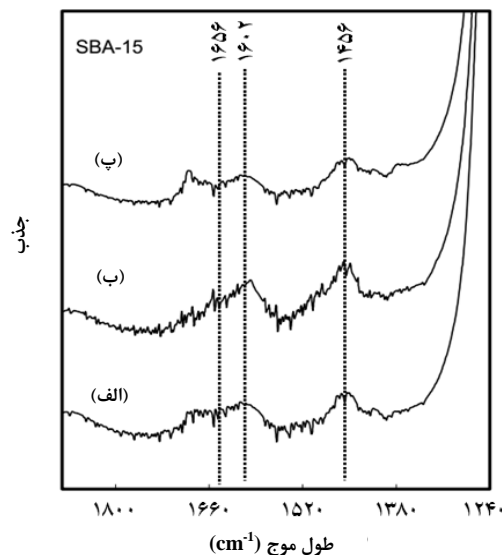
در ابتدای فرایند، مولکول‌های حلال (آب) توسط پیوندهای هیدروژنی و یا برهمکنش‌های الکترواستاتیکی به گروه‌های آمینی سطح جاذب متصل هستند. این مولکول‌ها در طی فرایند جذب، جدا شده و موجب ایجاد بی‌نظمی می‌شوند. این پدیده در تقابل با کاهش بی‌نظمی حاصل از جذب آلاینده در طی فرایند، غالب بوده و فرایند آن افزایش بی‌نظمی سیستم ($\Delta S > 0$) در طی فرایند جذب می‌باشد [۴].

جدول ۲- خواص ترمودینامیکی جذب یون مس بر روی

جاذب سیلیسی عامل دار شده [۴]

دما (کلوین)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)
۲۹۳	-۰/۵۱		
۳۱۳	-۴/۳۴	۴۷/۶۹	۰/۱۶
۳۳۳	-۷/۰۶		

1. Bentonite

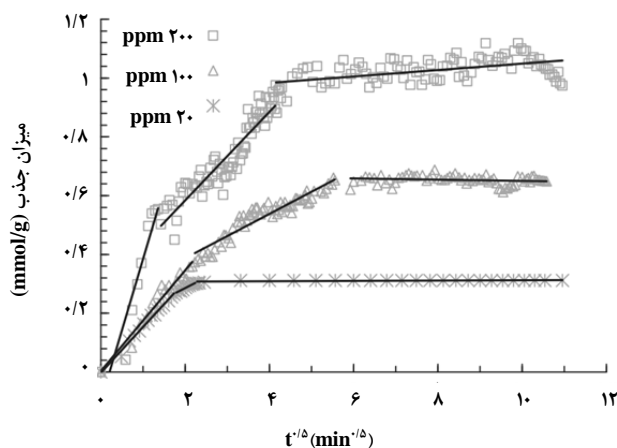


شکل ۶- طیف جذب مادون قرمز برای سیلیس عامل‌دار شده توسط (الف) اتیلن دی‌آمین، (ب) دی‌اتیلن تری‌آمین و (پ) تترائیلن پنتاآمین [۳۲]

جدول ۳- تفسیر پیک‌های طیف مادون قرمز

تفسیر	طول موج (cm ⁻¹)
وجود رادیکال CH ₂	۱۴۵۶
پیوند نامتقارن آمین نوع اول	۱۶۰۲ و ۱۵۹۶
پیوند متقارن آمین نوع اول	۱۵۰۶
پیوند آمین نوع دوم	۱۶۴۸ و ۱۶۵۶

رفتار سینتیکی جذب یون مس بر روی جاذب سیلیسی اصلاح شده در غلظت‌های متفاوت با مدل نفوذ بین حفرات^۱ تطابق دارد (شکل ۵)). بر این اساس، جذب یون مس در سه ناحیه زمانی مختلف رفتار متفاوتی نشان می‌دهد. در ابتدای فرایند، به دلیل وجود سایت‌های آزاد و در دسترس بر روی سطح جاذب، سرعت جذب زیاد است. با گذشت زمان و اشباع شدن سایت‌های آزاد توسط یون‌های جذب شده، سرعت جذب کاهش می‌یابد. در مراحل پایانی، یون مس برای جذب شدن چاره‌ای جز نفوذ به داخل حفرات جاذب ندارد و به همین دلیل جذب با سرعت بسیار کمی صورت می‌گیرد [۴].



شکل ۵- نمودار مدل نفوذ بین حفرات برای جذب یون مس بر روی جاذب سیلیسی عامل‌دار شده [۴]

در تحقیق دیگری برای حذف آرسنات و Fe³⁺ از محیط آبی، سیلیس‌های مزوحفره‌ی (MCM-41) و (SBA-15)، با ماده ۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان عامل‌دار شده و یک سری از بسپارها با طول زنجیره متفاوت توسط واکنش تعویض هسته دوستی کلرین به آنها متصل گردید [۳۲]. صحت انجام این کار توسط طیف‌سنج مادون قرمز مورد تأیید قرار گرفت (شکل ۶)). پیک‌های موجود در طیف‌های جاذب‌های عامل‌دار شده به وضوح نشان‌دهنده وجود گروه‌های آمینی نوع اول و دوم بر روی آن‌هاست. تفسیر پیک‌های مرتبط با طیف مادون قرمز به اختصار در جدول (۳) آورده شده است.

1. Intraparticle Diffusion

ترکیبات فنولی [۳۹ و ۴۰]، اسیدهای آلی [۴۱ و ۴۲]، هیدروکربن‌های آروماتیک و پلی‌آروماتیک [۴۳ و ۴۴]، آلکان‌ها و مشتقات آن‌ها [۴۵] توسط جاذب‌های بسیاری در بسیاری از مقالات گزارش شده است. به منظور بهبود جذب مواد شیمیایی انحلال‌پذیر در آب و همچنین حذف مؤثرتر فلزات سنگین، اصلاح یا عامل‌دار کردن سطح به عنوان راه‌حل پرکاربرد مطرح است. گروه‌های عاملی روی سطح جاذب عامل‌دار شده علاوه بر آب‌دوست کردن سطح آن، مانند پلی بین شبکه بسیاری و آلاینده مورد نظر عمل می‌کنند [۴۶ و ۴۷]. همچنین جاذب‌های اصلاح‌شده (بسیاری- معدنی) عملکرد بسیار خوبی در حذف کامل آلاینده‌های آبی نشان می‌دهند. این جاذب‌ها با پراکنده ساختن نانوذرات (اکسیدهای فلزی، تبادلگرهای یونی معدنی و غیره) بر روی پایه‌های مختلف بسیاری تولید می‌شوند. یکی از دلایل اصلی طراحی این جاذب‌ها آن است که اگر ذرات ریز معدنی به تنهایی به عنوان جاذب درون بسترهای ثابت مورد استفاده قرار گیرند، موجب افت فشار بسیار زیاد در سیستم می‌شوند. به علاوه پراکنده ساختن ترکیبات معدنی درون مواد بسیاری موجب افزایش مقاومت مکانیکی جاذب می‌شود و امکان تولید جاذب با شیمی سطح یکنواخت را مهیا می‌سازد [۳۸].

نتیجه بررسی گروه‌های آمینی با طول زنجیره متفاوت در عامل‌دار کردن سیلیکات‌های مزوحفره نشان داد که زمانی که تعداد گروه‌های آمینی در پلی آمین زوج باشد جذب آرسنات بر روی (MCM-41) عامل‌دار شده افزایش می‌یابد. این در حالیست که روند میزان جذب Fe^{3+} با افزایش گروه‌های آمینی در پلی آمین همواره افزایشی است. اما برخلاف نمونه‌های (MCM-41)، در نمونه‌های (SBA-15) عامل‌دار شده، میزان جذب آرسنات با افزایش اندازه مولکول‌های پلی آمین کاهش می‌یابد [۳۲]. نتیجه این تحقیق می‌تواند در زمینه تهیه جاذب‌هایی با قابلیت انتخاب‌پذیری بالا به کار گرفته شود. تعداد دیگری از تحقیقات انجام شده در زمینه جاذب‌های سیلیکاتی عامل‌دار شده به منظور حذف آلاینده‌های آبی، به اختصار در جدول (۴) نشان داده شده است.

۳- جاذب‌های اصلاح‌شده بر پایه مواد بسیاری

در دهه اخیر جاذب‌های بسیاری به دلیل سطح فعال زیاد، استحکام مکانیکی بالا، توزیع اندازه حفرات قابل تنظیم و توانایی بازیافت، به عنوان جایگزین قدرتمندی برای کربن فعال معرفی شده‌اند [۳۷ و ۳۸]. به طور کلی جاذب‌های بسیاری توانایی حذف مؤثر بسیاری از آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی را دارند. جذب

جدول ۴- تعدادی از تحقیقات انجام شده پیرامون حذف آلاینده‌ها از محیط آبی توسط جاذب‌های سیلیکاتی عامل‌دار شده

مرجع	روش تولید	پیشینه ظرفیت جذب	آلاینده	گروه عاملی	نوع سیلیکا مزوحفره
[۴]	میعان همزمان	۰/۲۱ (mmol/g)	Cu(II)	آمینو سیلان	(SBA-15)
[۳۳]	پیوند پس از تولید	موجود نیست	Pb(II), Fe(III), As(III), Cd(II), Mn(II)	آمینو سیلان	S8, S12, S16, SBA
[۳۴]	پیوند پس از تولید	۳۲-۳۹ (mg/g)	Cu(II)	آمینو سیلان	(MCM-41), (SBA-15), (XPD-2412)
[۳۵]	میعان همزمان	۰/۲ (mmol/g)	Cd(II)	آمینو سیلان	تترا اتوکسی سیلیکات
[۳۶]	میعان همزمان	۴۸۸-۱۲۰۸ (mg/g)	فرمالدهید	آمینو سیلان	تترا اتوکسی سیلان
[۳۲]	پیوند پس از تولید	۰/۲۶-۰/۶۲ (mmol/g)	آرسنات	پلی آمین	(MCM-41), (SBA-15)
[۱۷]	-	۳/۱۰-۳/۷۴۳ (mg/g) (DMP), ۹/۶۵-۱۰/۵۲۱ (mg/g) (DEP)	دی‌متیل فتالات (DMP) دی‌اتیل فتالات (DEP)	آرگانو سیلان	(SBA-15)

هیدروکسید به میزان ۹۹٪ با موفقیت انجام می‌گیرد [۴۶]. برخی از خواص فیزیکی (M-101) در جدول (۵) ارائه شده است.

۳-۱-۲ تأثیر افزایش اتصالات عرضی بر روی جاذب (پلی‌استایرن-دی‌وینیل بنزن)

تحقیقات نشان می‌دهد که جاذب‌های مایکروحفزه در مقایسه با جاذب‌های ماکرو و مزوحفزه، (۲) تا (۵) برابر، ظرفیت جذب بیشتری برای حذف ترکیبات آلی دارند. به همین دلیل به منظور حذف ترکیبات آلی از محیط آبی یک مرحله دیگر به نام فرایند افزایش اتصالات عرضی^۱ به مراحل سنتز جاذب بسپاری عامل‌دار شده اضافه می‌شود. این فرایند با خیساندن جاذب بسپاری در یک حلال مانند نیتروبنزن و افزایش دما تا حدود ۴۰۰ کلوین تحت همزدن مکانیکی انجام شده و موجب افزایش اتصالات عرضی بین حلقه‌های آروماتیک جاذب (پلی‌استایرن-دی‌وینیل بنزن) می‌شود. نتیجه این کار تغییر گستره حفرات ماکرو و مزو به حفرات مایکرو است که افزایش میل جذب ترکیبات آلی را به همراه دارد [۴۷].

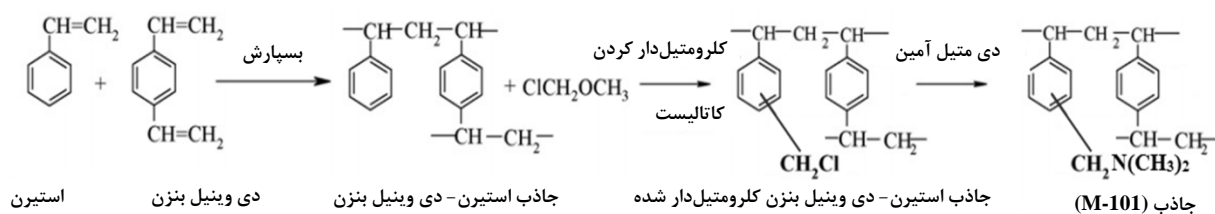
در همین راستا، در تحقیقی جاذب (پلی‌استایرن-دی‌وینیل بنزن) توسط گروه کربوکسیل عامل‌دار شده و فرایند افزایش اتصالات عرضی بر روی آن انجام گرفت [۴۷]. عملکرد جاذب تولید شده (ZK-1) در حذف پارانیتر و آنیلین از محیط آبی با عملکرد جاذب بسپاری تجاری (XDA-4) مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصل از توزیع اندازه حفرات (شکل (۸)) نشان دهنده این است که فرایند افزایش اتصالات عرضی در جاذب (ZK-1)، به درستی موجب کاهش اندازه حفرات آن شده است.

۳-۱-۱ جاذب‌های بسپاری عامل‌دار شده (آلی- بسپاری)

اصلاح شیمیایی معمولاً یک مسیر مؤثر برای بهبود عملکرد جاذب‌های بسپاری برای جذب بسیاری از آلاینده‌هاست. برای مثال، بسیاری از ترکیبات آروماتیک مانند اسیدهای کربوکسیلیک آروماتیک، نفتالن، اسید سولفونیک بنزن و ترکیبات بنزیل آمونیوم به صورت یونی در محلول آبی در محدوده وسیعی از pH وجود دارند [۴۸، ۴۹]. این مواد به دلیل حل شونده‌گی شدیدشان در آب نمی‌توانند توسط جاذب‌های بسپاری معمولی جذب شوند. عامل‌دار کردن سطح جاذب‌های بسپاری موجب می‌شود که گروه‌های عاملی مانند یک پل، ارتباط بین جاذب و جذب‌شونده را برقرار کنند.

۳-۱-۱-۱ نحوه تولید و مشخصات جاذب پلی‌استایرن عامل‌دار شده توسط آمین (M-101)

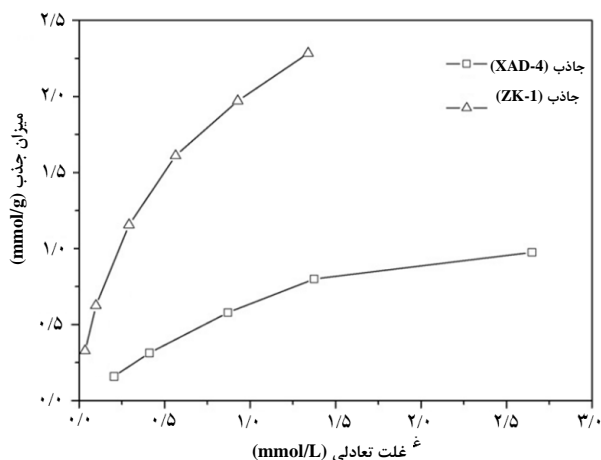
به طور خلاصه سنتز جاذب (M-101) طی سه مرحله اساسی انجام می‌شود (شکل (۷)). ۱- ابتدا بستر پلی‌استایرن توسط سوسپانسیون استایرن و دی‌وینیل بنزن تولید می‌شود. ۲- بستر تولید شده کلرومتیل‌دار می‌گردد تا پل‌های لازم برای اتصال آمین بر روی سطح جاذب ایجاد شود. ۳- بستر کلرومتیل‌دار شده توسط دی‌متیل آمین، آمین‌دار شده و جاذب عامل‌دار شده بدست می‌آید. این جاذب در چهار واحد عملیاتی در چین به منظور تصفیه سالانه بیش از چهارصد هزار متر مکعب از فاضلاب‌های صنعتی حاوی نفتالن سولفونات مورد استفاده قرار می‌گیرد و غلظت آلاینده را در هر مرحله، از ۶۵۰۰ (mg/L) به کمتر از ۴۰ (mg/L) می‌رساند. همچنین احیای آن برای مصرف مجدد توسط محلول ۲ مولار سدیم



شکل ۷- مراحل تولید جاذب پلی‌استایرن عامل‌دار شده توسط آمین [۴۶]

جدول ۵- خواص برجسته جاذب پلی استیرن عامل دار شده توسط آمین [۴۶]

مقدار	شاخصه
۶۷۱/۵	سطح فعال BET (m^2/g)
۰/۱۶	حجم حفرات میکرو (cm^3/g)
۰/۰۲۸	حجم حفرات مزو (cm^3/g)
۰/۴۰	حجم حفرات ماکرو (cm^3/g)
۱/۵۳	ظرفیت تبادل یون کلی (mequiv./g)
۰/۰۲۷	میزان گروه‌های آمونیوم (mmol/g)



شکل ۹- منحنی تعادلی جذب پارانیتر آنیلین بر روی جاذب‌های (XAD-4) و (ZK-1) [۴۷]

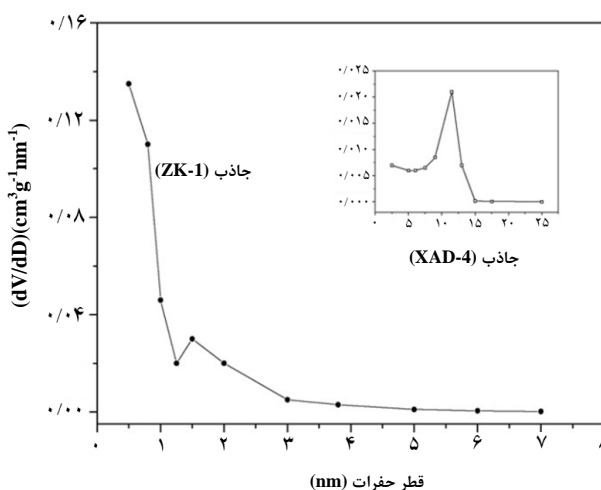
۳-۲ جاذب‌های کی‌لیت‌ساز بسیاری^۱

جاذب‌های کی‌لیت‌ساز بسیاری، گزینه مناسبی برای حذف فلزات سنگین سمی از آب و فاضلاب صنعتی به شمار می‌آیند [۵۲-۵۰]. این جاذب‌ها به طور کلی شامل دو بخش شبکه بسیاری و گروه‌های کی‌لیت‌ساز ثابت می‌باشند. در اینجا به طور خاص به گروه‌های مختلف کی‌لیت‌ساز که ممکن است با مواد جذب‌شونده بر همکنش داشته و موجب تولید کمپلکس شوند، پرداخته می‌شود. بعضی از برهمکنش‌های خاص این مواد توسط اصل اسید و باز لوئیس تفسیر می‌شوند. طبق این اصل، گروه‌های کی‌لیت‌ساز به عنوان باز لوئیس و یون‌های فلزات سنگین به عنوان اسید لوئیس محسوب می‌شوند جاذب‌های کی‌لیت‌ساز بسیاری به خوبی توانایی جذب انتخاب‌پذیر فلزات سنگین را دارند اما احیای این جاذب‌ها برای استفاده مجدد، به دلیل پیوندهای قوی بین جاذب و جذب‌شونده یک مسأله پرهزینه و چالش‌آور محسوب می‌شود [۳۸].

۳-۲-۱ بررسی حذف فلزات سنگین از محلول آبی توسط

جاذب کی‌لیت‌ساز بسیاری با گروه دی‌کتون نوع بتا

کومار^۲ و همکاران [۵۳] در تحقیقی با تولید جاذب کی‌لیت‌ساز بسیاری با گروه دی‌کتون نوع بتا، حذف یون فلزات سنگین (سرب، کروم، نیکل، کبالت و کادمیم) از محلول‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند. همانطور که در شکل (۱۰) مشخص است، روش تولید جاذب



شکل ۸- توزیع اندازه حفرات دو جاذب (XAD-4) و (ZK-1) [۴۷]

نتایج حاصل از جذب تعادلی پارانیتر آنیلین بر روی دو جاذب (XAD-4) و (ZK-1) در شکل (۹) نشان داده شده است. افزایش میزان جذب برای جاذب عامل‌دار شده می‌تواند به دو دلیل باشد: ۱- وجود گروه کربوکسیل بر روی جاذب که علاوه بر آب دوست کردن سطح آن موجب ایجاد پیوندهای هیدروژنی با آلاینده می‌شود. ۲- ساختار حفرات میکرو که زمینه مناسبی برای جذب ترکیبات آلی فراهم می‌کند [۴۷].

تا به امروز جاذب‌های بسیاری عامل‌دار شده بسیاری تولید شده و مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. جدول (۶) تعدادی از مقالات اخیر در مورد عامل‌دار کردن جاذب‌های بسیاری برای حذف آلاینده‌های آب را به طور خلاصه نشان می‌دهد.

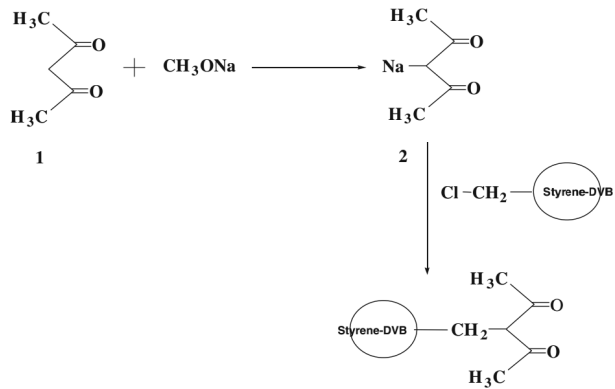
1. Polymeric Chelating Adsorbents
2. Kumar

به طور خلاصه شامل دو مرحله است: ۱- در ابتدا نمک سدیم دی‌کتون نوع بتا از واکنش سدیم متوکسید و دی‌کتون نوع بتا در طی ۲ ساعت تحت همزن مغناطیسی بدست آمد. ۲- در مرحله بعد، با واکنش سدیم دی‌کتون نوع بتا با گروه فعال کلرو متیل موجود روی سطح پایه بسپاری، گروه عاملی مورد نظر بر روی جاذب نشانده شد.

جدول ۶- تعدادی از تحقیقات انجام شده پیرامون حذف آلاینده‌ها از محیط آبی توسط جاذب‌های بسپاری عامل‌دار شده [۳۸]

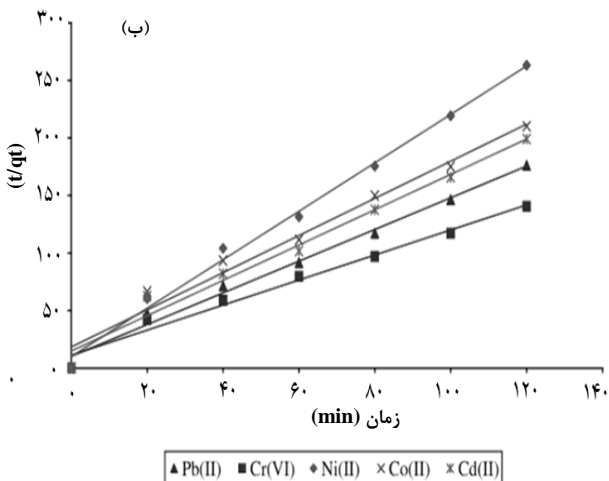
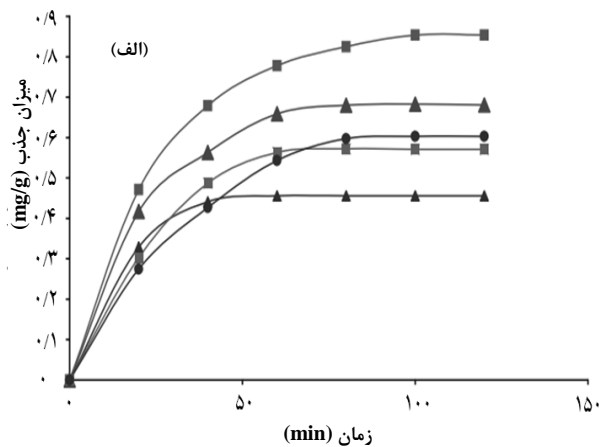
نوع پلیمر	گروه عاملی	آلاینده	بیشینه ظرفیت جذب
پلی استایرن با اتصالات عرضی	گروه آمینی نوع سه	سدیم بنزن سولفونات	۱/۲ (mmol/g)
پلی استایرن با اتصالات عرضی	گروه کربوکسیل	پارا نیتروآنیلین	۳/۲ (mmol/g)
پلی استایرن	گروه آمینی نوع سه	رزورسینول و کاتکول	۱/۰-۱/۸ (mmol/g)
پلی استایرن با اتصالات عرضی	گروه آمینی نوع سه	فنول، بنروئیک اسید، فتالیک اسید، بنزن سولفونیک اسید و ۲-نفتالن سولفونیک اسید	۹۰-۲۷۰ (mg/g)
پلی استایرن	گروه آمینی نوع سه	متومیل	۴۰ (mg/g)
پلی استایرن	گروه سولفونیک اسید	متومیل	۵ (mg/g)
پلی استایرن	دی‌سیان دی‌امید	(KN-R) رنگ آبی درخشان	۲۸/۱ (mg/g)
پلی استایرن با اتصالات عرضی	امیدو سیانوژن	فنول و آنیلین	موجود نیست
پلی استایرن	گروه سولفونیک	استیل آمینو فنول	۴۲۸/۵ (mg/g)
پلی استایرن	گروه آمینی	سولفونات‌های نفتالن	۱۰۸ (mg/g)
پلی استایرن	گروه پلی اتیلن گلاکول	GL5 رنگ زرد	موجود نیست
پلی اکریل آمید	گروه آلکیل آمونیوم نوع چهار	کلات، تاوور کلات، کنودوکسی کلات	۱/۳۵-۱/۷۳ (mmol/g)
پلی استایرن	نیتروزونفتول	Cu(II), Ni(II)	۶-۱۰ (mmol/g)
پلی استایرن	دیتی اوکسامید	Cu, Zn(II), Cd(II), Pb(II)	۰/۹۷ (mmol/g) (Cu), ۰/۱۲ (mmol/g) (Zn, Pb), ۰/۰۸ (mmol/g) (Cd)
پلی استایرن	بیس-۲(کربومتوکسی)-فنوکسی اتیل آمین	La(III), Nd(III), Sm(III)	۰/۵-۰/۷ (mmol/g)
پلی استایرن	پالمیتویل کوئینولین-۸-آل	Mn(II)	۰/۰۳ (mmol/g)
پلی استایرن	کاتکول	Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II)	۲۵-۹۰ (umol/g)
پلی استایرن	۲-نفتول-۳-۶-دی‌سولفونیک اسید	Cr(III), Cr(VI)	۱/۳۵ (mmol/g)
پلی استایرن	۱-(۲-تیاژولیلرازو)-۲-نفتول	Zr(IV), Hf(IV)	۰/۹۲ (mmol/g) (Zr), ۰/۸۷ (mmol/g) (Hf)
پلی استایرن	گروه آمینی	Hg(II), U(VI), Pb(II)	۰/۸ (mmol/g) (Hg), ۱/۱۳ (mmol/g) (U), ۰/۳۶ (mmol/g) (Pb)
پلی استایرن	پالمیتیل هیدروکسی کینولین	Ga(III)	موجود نیست
پلی استایرن	بیکین	La(III), Nd(III), Tb(III), Th(IV), U(VI)	۰/۳۵ (mmol/g) (La), ۰/۴۰ (mmol/g) (Nd), ۰/۴۲ (mmol/g) (Tb), ۰/۲۵ (mmol/g) (Th), ۰/۳۸ (mmol/g) (U)

رفتار نسبتاً خطی منحنی معکوس میزان جذب (t/q_t) بر حسب زمان (t) نشان دهنده رفتار مناسب مدل شبه درجه دو در برآزش داده‌های سینتیکی می‌باشد (شکل (۱۲) - (ب)) [۵۳].
تعدادی از فعالیت‌های اخیر که به منظور بهبود جاذب‌های کی‌لیت‌ساز بسیاری صورت گرفته، به اختصار در جدول (۷) نشان داده شده است.

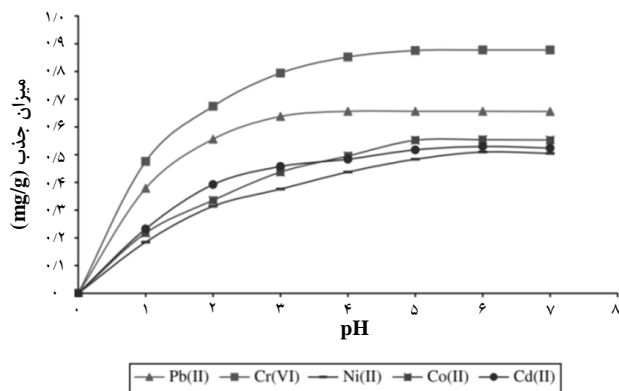


شکل ۱۰- روش تولید جاذب کی‌لیت‌ساز بسیاری توسط گروه دی‌کتون نوع بتا [۵۳]

بررسی میزان جذب یون فلزات سنگین با تغییرات pH به وضوح در شکل (۱۱) نشان داده شده است. کاهش میزان جذب در مقادیر کم pH می‌تواند به دلیل پروتون‌دار شدن گروه‌های کی‌لیت‌ساز جاذب باشد. این موضوع باعث کاهش ایجاد کمپلکس بین یون فلزی و گروه‌های کی‌لیت‌ساز در دسترس و کاهش میزان جذب را به همراه دارد [۵۳].



شکل ۱۲- (الف) تأثیر زمان بر حذف یون فلزات سنگین و (ب) منحنی برآزش داده‌های سینتیکی جذب توسط مدل شبه درجه دو [۵۳]



شکل ۱۱- تأثیر pH بر حذف یون فلزات سنگین در غلظت اولیه ۱۰ (mg/L) [۵۳]

بررسی جذب یون‌های فلزی بر حسب زمان بر روی جاذب تولید شده، در شکل ((الف)) مشاهده می‌شود. برای برآزش داده‌های سینتیکی جذب، از فرم خطی مدل شبه درجه دو (معادله (۱)) استفاده شده است.

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

جدول ۷- جاذب‌های بسپاری کی‌لیت‌ساز برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی [۳۳]

بیشینه ظرفیت جذب	آلاینده	گروه‌های کی‌لیت‌ساز	جاذب بسپاری
۳/۲۵۷ (mmol/g) (Cu), ۲/۶ (mmol/g) (Co), ۲/۸۰۹ (mmol/g) (Ni)	Cu(II), Co(II), Ni(II)	گروه ایمینودی‌استات	رزین کی‌لیت‌ساز دی‌آمینو استات
۲۹/۹ (mg/g) (Hg), ۲۸/۲ (mg/g) (Cd), ۶۵/۲ (mg/g) (Pb)	Hg(II), Cd(II), Pb(II)	گروه‌های متاکریلویلامیدو گلوتامیک اسید	Poly(MMA-MAGA)
۲/۱۵ (mmol/g)	Ni(II)	گروه‌های ایمینودی‌استیک	Chelex 100
۱/۳۰ (mmol/g) (Pt), ۱/۱۰ (mmol/g) (Cu), ۱/۰۶ (mmol/g) (Pb), ۰/۶۷ (mmol/g) (Cd)	Pt(IV), Cu(II), Pb(II), Cd(II)	اتیلن دی‌آمین	Poly(GMA-co-EGDMA)-en
۲/۳ (mmol/g) (Pb), ۲/۰ (mmol/g) (Cd), ۱/۶۵ (mmol/g) (Zn), ۱/۶۰ (mmol/g) (Ca), ۱/۴۸ (mmol/g) (Mg)	Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II)	گروه‌های ایمینودی‌استیک	رزین (GMA/DV) مغناطیسی
موجود نیست	Fe(III), Al(III), Ni(II), Zn(II)	گروه‌های ایمینودی‌استات	Amberlite (IRC-718)
موجود نیست	Hg(II), Pb(II), Cd(II)	گروه‌های دیتینو کربامیت	رزین کی‌لیت‌ساز زلی
۲۹/۷ (mg/g) (Cr)	Cr(VI)	گروه‌های بیس‌پیکولیل آمین	Dowex M 4195
موجود نیست	Fe(III)	2,3-Dihydroxy benzoic groups acid	(2,3-DHBA-XAD)
۱/۴۰ (mmol/g) (Cu), ۱/۲۸ (mmol/g) (Cd)	Cu(II), Cd(II)	گروه‌های اسپاراتات	رزین کی‌لیت‌ساز PASP
۱/۶ (mmol/g)	Cu(II)	گروه‌های ایمینودی‌استیک	Chelex 100
۵/۶۸ (mmol/g) (Cu), ۱/۰۳ (mmol/g) (Cd), ۱/۵۵ (mmol/g) (Pb)	Cu(II), Cd(II), Pb(II)	گروه‌های بنزوتیازول	رزین کی‌لیت‌ساز بر پایه بنزوتیازول
۱/۲۲ (mmol/g) (Cu), ۱/۰۷ (mmol/g) (Ni), ۰/۹۶ mmol/g (Cd)	Cu(II), Ni(II), Cd(II)	گروه‌های گلیسین	رزین کی‌لیت‌ساز PGLY

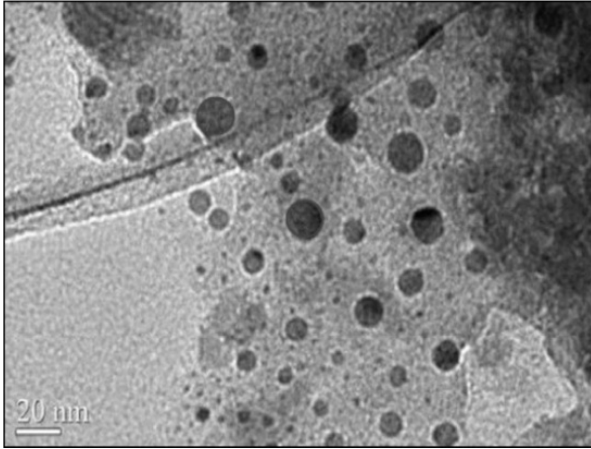
مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

متأسفانه این جاذب‌های معدنی به دلیل اینکه بسیار ریز هستند، در بسترهای ثابت مشکلاتی مانند محدودیت انتقال جرم و افت فشار زیاد ایجاد می‌کنند [۵۹]. یک راهکار مناسب برای رفع این مشکل تولید جاذب‌های (بسپاری- معدنی) است. جاذب‌های اصلاح‌شده (بسپاری- معدنی) با نشانند ذرات ریز جاذب بر روی پایه‌های متخلخل با اندازه حفرات بزرگتر تولید می‌شوند. پایه‌هایی که به طور عمده برای این منظور استفاده می‌شوند عبارتند از: کربن فعال

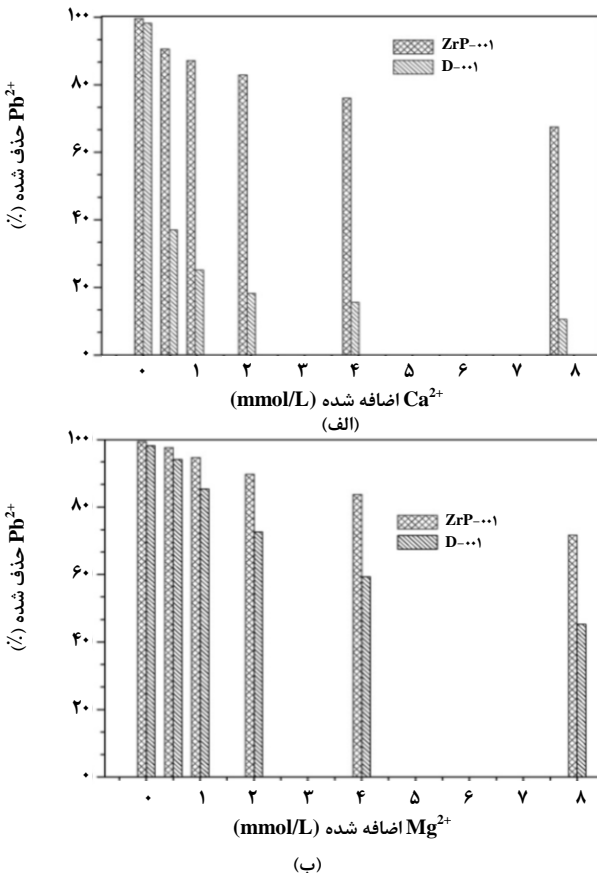
۳-۳ جاذب‌های اصلاح‌شده (بسپار - معدنی)

آلودگی آب توسط آلاینده‌های معدنی مانند فلزات سنگین و آرسنیک، تأثیرات خطرناکی بر روی اکوسیستم و سلامتی بشر دارد [۵۴ و ۵۵]. حذف این مواد سالهاست که به عنوان یک مسأله اساسی برای دستداران محیط‌زیست مطرح می‌باشد. در دهه اخیر موادی مانند اکسید یا هیدروکسیدهای فلزی (Fe(III) [۵۶]، Mn(IV) [۵۶]، Zn(HPO₄)₂، Ti(HPO₄)₂ و Sn(HPO₄)₂ [۵۷ و ۵۸]) به عنوان جاذب‌هایی مؤثر برای حذف بسیاری از آلاینده‌های معدنی و فلزی

داخلی Pb(II) در ذرات ZrP می‌شوند [۵۷]. احیای جاذب اصلاح‌شده (ZrP-001) به راحتی با ۲ درصد NH_3 یا HCl در دمای ۳۰۳ کلین انجام می‌گیرد و پس از آن کاهش ظرفیتی در جذب مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری جاذب (ZrP-001) [۶۰]



شکل ۱۴- تأثیر وجود یون‌های مثبت (الف) Ca^{2+} و (ب) Mg^{2+} در جذب سرب از محلول آبی توسط جاذب (ZrP-001) [۶۰]

[۶۰ و ۶۱]، سلولوز [۶۲]، آلژینات [۶۳]، دیاتومیت [۶۴] و شن [۶۵].

در سال‌های اخیر جاذب‌های متخلخل بسیاری نیز به عنوان گزینه مناسبی برای ساخت جاذب‌های اصلاح‌شده معرفی شده‌اند که این موضوع به دلیل مقاومت بالا و شیمی سطح قابل تنظیم آنهاست [۶۶ و ۶۷]. برای مثال زمانی که یک مبادله‌گر یون بسیاری به عنوان پایه برای ساخت جاذب‌های اصلاح‌شده انتخاب شود، پیوندهای گروه‌های عاملی باردار ثابت با شبکه بسیاری موجب افزایش نفوذ آلاینده‌های معدنی با بار مخالف می‌شود که به آن اثر دونان^۴ می‌گویند [۵۹].

۳-۱- بررسی موردی جاذب زیرکونیم فسفات بر پایه بسیار برای حذف سرب از محلول آبی

در تحقیقی پن^۵ و همکارانش [۶۶] ذرات زیرکونیم فسفات (ZrP) را بر روی پایه محکم و متخلخل (D-001) پراکنده ساخته و جاذب اصلاح‌شده (ZrP-001) را تولید کردند. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶ (ZrP-001) (شکل (۱۳)) نشان می‌دهد که ذرات ZrP دارای اندازه نانو هستند. همچنین میزان ذرات ZrP در کل جاذب اصلاح‌شده توسط دستگاه‌های سنجش حدود ۳۰ درصد وزنی اندازه‌گیری شده است.

جاذب تولید شده جدید خواص هیدرولیکی و مکانیکی بسیار خوبی از خود نشان داد. همچنین در مقایسه با (D-001)، جاذب (ZrP-001) توانسته است جذب انتخابی یون سرب را در حضور غلظت بالای یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} به خوبی انجام دهد (شکل (۱۴)).

خواص خوب جاذب‌های اصلاح‌شده (ZrP-001) به دلیل ماده پایه یا میزبان (D-001) و ذرات نشانده شده ZrP می‌باشد. در مورد (D-001)، پیوند گروه اسید سولفوریک دارای بار منفی با شبکه ساختاری (D-001) موجب افزایش نفوذپذیری یون‌های سرب از محلول به سطح داخلی بسیار و نزدیک به سطح ذرات ZrP می‌شود [۶۸]. در مرحله بعد یون‌های سرب به طور انتخاب پذیر وارد حفرات

1. Alginate
2. Diatomite
3. Sand
4. Donnan Effect
5. Pan
6. Transmission Electron Microscopy

به منظور حذف انتخاب‌پذیر سایر فلزات سنگین توسط جاذب‌های اصلاح‌شده جدید، ذرات معدنی دیگری مانند هیدرات اکسیدهای فریک و هیدرات اکسید منگنز نیز می‌توانند به شبکه بسپار اضافه

شوند [۶۸و۶۹]. در جدول (۸) تعدادی از جاذب‌های اصلاح‌شده (بسپاری- معدنی) به طور مختصر آورده شده است.

جدول ۸- جاذب‌های اصلاح‌شده (بسپار- معدنی) مورد استفاده برای حذف آلاینده‌ها از محیط آبی [۳۳]

جاذب بسپاری	نانو ذرات معدنی	آلاینده	جزئیات
بسپار تبادلگر کاتیون	Zr(HPO ₄) ₂	Pb(II)	غلظت Pb(II) در بستری به حجم L ۲۰۰۰ از ۴۰ به ۰/۵ (mg/L) کاهش یافت.
بسپار تبادلگر کاتیون	هیدرات اکسید فریک	فسفات	غلظت P(V) در بستری به حجم L ۱۰۰۰ از ۱۰۰ به ۵ ppm کاهش یافت
بسپار تبادلگر کاتیون	هیدرات اکسید فریک	آرسنیک	غلظت As(V) در بستری به حجم L ۳۳۱۹۶ از ۲۳ به ۰/۵ ppb کاهش یافت.
بسپار تبادلگر کاتیون	هیدرات اکسید فریک	آرسنیک	غلظت As(V) در بستری به حجم L ۴۰۰۰ از ۵۰ به ۱۰ ppb کاهش یافت و غلظت As(III) در بستری به حجم L ۲۰۰۰ از ۱۰۰ به ۱۰ ppb کاهش یافت.
جاذب پلی‌استایرن	هیدرات اکسید فریک	آرسنیک	غلظت آرسنیک در بستری به حجم L ۶۰ از ۱۰۰ به ۱۰ ppb کاهش یافت.
جاذب تبادلگر کاتیون	اکسید آهن سه ظرفیتی	Se(IV); As(V)	غلظت Se(IV) از ۱۰۰ به ۰/۵ ppm و غلظت As(V) از ۱۰۰ به ۰/۵ ppm کاهش یافت.
بسپار تبادلگر یون فیبری	هیدرات اکسید فریک	As(III), As(V)	غلظت آرسنیک در بستری به حجم L ۱۰۰۰۰ از ۶۰ به ۱۰ ppb کاهش یافت.
بسپار تبادلگر کاتیون	هیدرات اکسید فریک	Pb(II), Cu(II), Cd(II)	غلظت یون‌های فلزی در بستری به حجم L ۷۰۰۰ از ۱ ppm به ۵ ppb کاهش یافت.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله انواع جاذب‌های اصلاح‌شده مؤثر در حذف آلاینده‌های فاز مایع در دو دسته "سیلیس عامل‌دار شده" و "جاذب‌های اصلاح‌شده بر پایه بسپار" به طور مشروح مورد بررسی قرار گرفت. در یک نگاه کلی در مورد جاذب‌های اصلاح‌شده پایه سیلیس و بسپار می‌توان گفت:

حذف ترکیبات آلی از آب و فاضلاب است که علاوه بر تولید جاذبی مستحکم با سطح فعال بالا، موجب افزایش انتخاب‌پذیری و ظرفیت جذب می‌گردد. خواص مذکور به همراه احیاءپذیری ساده جاذب‌های عامل‌دار شده بسپاری، مسیر آن‌ها را برای تجاری شدن و استفاده در ابعاد صنعتی هموار ساخته است.

۴. یکی از خواص خوب جاذب‌های بسپاری توزیع حفرات قابل تنظیم آنهاست. در مواردی که جذب آلاینده‌های آلی توسط جاذب‌های بسپاری مورد نظر است، افزایش اتصالات عرضی در مرحله تهیه جاذب، موجب ایجاد حفرات مایکرو شده و ظرفیت جذب را (۲) تا (۵) برابر افزایش می‌دهد.

۵. یکی از مزایای مهم جاذب‌های بسپاری کی‌لیت‌ساز، توانایی حذف مؤثر فلزات سنگین در pHهای خنثی می‌باشد. با این حال، رفع مشکلات مربوط به بازیابی این نوع از جاذب‌ها هنوز نیازمند تحقیق و مطالعات بیشتر می‌باشد.

۱. استفاده از جاذب سیلیسی عامل‌دار شده یک روش مؤثر و کارآمد برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی است.
۲. روش میعان همزمان برای آمین‌دار کردن سیلیس مزوحفره موجب ایجاد گروه‌های آمینی یکنواخت بر روی سطح سیلیس می‌گردد. این در حالیست که در روش پیوند پس از تولید بیشتر گروه‌های آمینی در نزدیکی حفرات اصلی انتقال جرم تجمع پیدا کرده و باعث کاهش عملکرد جاذب در فرایند جذب می‌شوند.
۳. عامل‌دار کردن جاذب‌های بسپاری یک مسیر ساده و مؤثر برای

6. جاذب‌های اصلاح‌شده (بسپاری- معدنی) که به تازگی معرفی شده‌اند، امکان حذف عمیق موادی مانند فلئوئورید، آرسنات و فلزات سنگین را امکان‌پذیر کرده‌اند. با این حال، این نوع از جاذب‌ها هنوز در ابعاد آزمایشگاهی تولید می‌شوند و استفاده از آن‌ها در ابعاد وسیع در گرو مطالعات بیشتر در زمینه مکانیزم جذب آن‌ها و همچنین وجود داده‌های تجربی و بهبود بیشتر مدل‌های جذب است.
- مراجع**
- [10] Madaeni, S. S., "The application of membrane technology for water disinfection", *Water Research*, 33(2): p. 301-308 (1999).
- [11] Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review", *Journal of Hazardous Materials*, 211-212: p. 317-331 (2012).
- [12] Bhatnagar, A., Sillanpää, M., "Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review", *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3): (p. 277-296 (2010).
- [13] Koh, S. M., Dixon, J. B., "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene", *Applied Clay Science*, 18(3): p. 111-122 (2001).
- [14] Bousher, A., Shen, X., Edyvean, R. G. J., "Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials", *Water Research*, 31(8): p. 2084-2092 (1997)
- [15] Rivera-Jiménez, S. M., Hernández-Maldonado, A. J., "Nickel [1] grafted (MCM-41): A novel sorbent for the removal of Naproxen from water", *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1): p. 246-252 (2008).
- [16] Viswanathan, N., Meenakshi, S., "Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite", *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3): p. 226-232 (2010).
- [17] Huang, H., Yang, C., Zhang, H., Liu, M., "Preparation and characterization of octyl and octadecyl-modified mesoporous SBA-15 silica molecular sieves for adsorption of dimethyl phthalate and diethyl phthalate", *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1-3): p. 254-259 (2008).
- [18] Çıtak, A., Erdem, B., Erdem, S., Öksüzoğlu, R. M., "Synthesis, characterization and catalytic behaviour of functionalized mesoporous SBA-15 with various organo-silanes", *Journal of Colloid and Interface Science*, (2011).
- [19] Yokoi, T., Kubota, Y., Tatsumi, T., "Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent", *Applied Catalysis A: General*, (2012).
- [20] Serna-Guerrero, R., Belmabkhout, Y., Sayari, A., "Influence of regeneration conditions on the cyclic performance of amine-grafted mesoporous silica for CO₂ capture: An experimental and statistical study", *Chemical Engineering Science*, 65(14): p. 4166-4172 (2010).
- [21] Inumaru, K., Inoue, Y., Kakii, S., Nakano, T., Yamanaka, S., "Molecular selective adsorption of dilute alkylphenols and alkylnilines from water by alkyl-grafted (MCM-41): tunability of the cooperative organic-inorganic function in the nanostructure", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(12): p. 3133-3139 (2004).
- [22] Sanz, R., Calleja, G., Arencibia, A., Sanz-Pérez, E. S., "Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO₂ capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM", *Microporous and Mesoporous Materials*, (2012).
- [1] Vatutsina, O., Soldatov, V., Sokolova, V., Johann, J., Bissen, M., Weissenbacher, A., "A new hybrid (polymer/inorganic) fibrous sorbent for arsenic removal from drinking water", *Reactive and Functional Polymers*, 67(3): p. 184-201 (2007).
- [2] Sujana, M. G., Soma, G., Vasumathi, N., Anand, S., "Studies on fluoride adsorption capacities of amorphous Fe/Al mixed hydroxides from aqueous solutions", *Journal of Fluorine Chemistry*, 130(8): p. 749-754 (2009).
- [3] Biswas, K., Saha, S. K., Ghosh, U. C., "Adsorption of fluoride from aqueous solution by a synthetic iron(III)-aluminum(III) mixed oxide", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(16): p. 5346-5356 (2007).
- [4] Da'na, E., De Silva, N., Sayari, A., "Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Kinetics properties", *Chemical Engineering Journal*, 166(1): p. 454-459 (2011).
- [5] Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S., Zhou, J., "Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃-maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies", *Journal of Hazardous Materials*, 209-210: p. 467-477 (2012).
- [6] Ghiaci, M., Abbaspur, A., Kia, R., Seyedeyn-Azad, F., "Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized (MCM-41)", *Separation and Purification Technology*, 40(3): p. 217-229 (2004).
- [7] Huang, C. J., Liu, J. C., "Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer", *Water Research*, 33(16): p. 3403-3412 (1999).
- [8] Lee, K. E., Morad, N., Teng, T. T., Poh, B. T., "Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review", *Chemical Engineering Journal*, 203(0): p. 370-386 (2012).
- [9] Meenakshi, S., Viswanathan, N., "Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(2): p. 438-450 (2007).

- [23] Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T., Terasaki, O., "Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, 121(41): p. 9611-9614 (1999).
- [24] Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Fröba, M., "Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials", *Angewandte Chemie International Edition*, 45(20): p. 3216-3251 (2006)..
- [25] Zemanian, T. S., Fryxell, G. E., Liu, J., Mattigod, S., Franz, J. A., Nie, Z., "Deposition of self-assembled monolayers in mesoporous silica from supercritical fluids", *Langmuir*, 17(26): p. 8172-8177 (2001).
- [26] Zhao, X., Lu, G., "Modification of (MCM-41) by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study", *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(9): p. 1556-1561 (1998).
- [27] Lim, M. H., Stein, A., "Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic hybrid mesoporous materials", *Chemistry of Materials*, 11(11): p. 3285-3295 (1999).
- [28] Pasqua, L., Testa, F., Aiello, R., Madeo, G., Nagy, J. B., "Surface properties of mesoporous silicate and aluminosilicate modified by reaction with benzoyl chloride", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(3): p. 640-645 (2003).
- [29] Yokoi, T., Yoshitake, H., Tatsumi, T., "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): p. 951-957 (2004).
- [30] Karapinar, N., Donat, R., "Adsorption behaviour of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto natural bentonite", *Desalination*, 249(1): p. 123-129 (2009).
- [31] Kannamba, B., Reddy, K. L., AppaRao, B., "Removal of Cu (II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan", *Journal of Hazardous Materials*, 175(1): p. 939-948 (2010).
- [32] Yoshitake, H., Koiso, E., Horie, H., Yoshimura, H., "Polyamine-functionalized mesoporous silicas: Preparation, structural analysis and oxyanion adsorption", *Microporous and Mesoporous Materials*, 85(1): p. 183-194 (2005).
- [33] Xia, K., Ferguson, R. Z., Losier, M., Tchoukanova, N., Brüning, R., Djaoued, Y., "Synthesis of hybrid silica materials with tunable pore structures and morphology and their application for heavy metal removal from drinking water", *Journal of Hazardous Materials*, 183(1): p. 554-564 (2010).
- [34] Lee, H. W., Cho, H. J., Yim, J. H., Kim, J. M., Jeon, J. K., Sohn, J. M., Yoo, K. S., Kim, S. S., Park, Y. K. "Removal of Cu (II)-ion over amine-functionalized mesoporous silica materials", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(3): p. 504-509 (2011).
- [35] Lu, Y. K., Yan, X. P., "An imprinted organic-inorganic hybrid sorbent for selective separation of cadmium from aqueous solution", *Analytical chemistry*, 76(2): p. 453-457 (2004).
- [36] Srisuda, S., Virote, B., "Adsorption of formaldehyde vapor by amine-functionalized mesoporous silica materials", *Journal of Environmental Sciences*, 20(3): p. 379-384 (2008).
- [37] Long, C., Lu, Z., Li, A., Liu, W., Jiang, Z., Chen, J., Zhang Q., "Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties", *Separation and Purification Technology*, 44(1): p. 91-96 (2005).
- [38] Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., Zheng, S., "Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters", *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3): p. 19-29 (2009).
- [39] Abburi, K., "Adsorption of phenol and chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin", *Journal of Hazardous Materials*, 105(1): p. 143-156 (2003).
- [40] Otero, M., Zabkova, M., Rodrigues, A. E., "Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins", *Separation and Purification Technology*, 45(2): p. 86-95 (2005).
- [41] Deosarkar, S., Pangarkar, V., "Adsorptive separation and recovery of organics from PHBA and SA plant effluents", *Separation and Purification Technology*, 38(3): p. 241-254 (2004).
- [42] Yang, W. C., Shim, W. G., Lee, J. W., Moon, H., "Adsorption and desorption dynamics of amino acids in a nonionic polymeric sorbent XAD-16 column", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(5): p. 922-929 (2003).
- [43] Zhaoyi, X., Quanxing, Z., Changlong, W., Liansheng, W., "Adsorption of naphthalene derivatives on different macroporous polymeric adsorbents", *Chemosphere*, 35(10): p. 2269-2276 (1997).
- [44] Long, C., Li, A., Wu, H., Liu, F., Zhang, Q., "Polanyi-based models for the adsorption of naphthalene from aqueous solutions onto nonpolar polymeric adsorbents", *Journal of Colloid and Interface Science*, 319(1): p. 12-18 (2008).
- [45] Lee, J. W., Jung, H. J., Kwak, D. H., Chung, P. G., "Adsorption of dichloromethane from water onto a hydrophobic polymer resin XAD-1600", *Water Research*, 39(4): p. 617-629 (2005).
- [46] Pan, B., Zhang, Q., Meng, F., Li, X., Zhang, X., Zheng, J., Zhang, W., Chen, J., "Sorption enhancement of aromatic sulfonates onto an aminated hyper-cross-linked polymer", *Environmental Science and Technology*, 39(9): p. 3308-3313 (2005).
- [47] Zheng, K., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Han, Y., Wei, D., Xu, Z., "Enhanced adsorption of p-nitroaniline from water by a carboxylated polymeric adsorbent", *Separation and Purification Technology*, 57(2): p. 250-256 (2007).
- [48] Jafvert, C. T., Westall, J. C., Grieder, E., Schwarzenbach, R. P., "Distribution of hydrophobic ionogenic organic compounds between octanol and

- water: organic acids", *Environmental Science and Technology*, 24(12): p. 1795-1803 (1990).
- [49] Stapleton, M. G., Sparks, D. L., Dentel, S. K., "Sorption of pentachlorophenol to HDTMA-clay as a function of ionic strength and pH", *Environmental Science and Technology*, 28(13): p. 2330-2335 (1994).
- [50] Leinonen, H., Lehto, J., "Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100", *Reactive and Functional Polymers*, 43(1): p. 1-6 (2000).
- [51] Denizli, A., Sanli, N., Garipcan, B., Patir, S., Alsancak, G., "Methacryloylamidoglutamic acid incorporated porous poly (methyl methacrylate) beads for heavy-metal removal", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(19): p. 6095-6101 (2004).
- [52] Nastasović, A., Jovanović, S., Đorđević, D., Onjia, A., Jakovljević, D., Novaković, T., "Metal sorption on macroporous poly (GMA-co-EGDMA) modified with ethylene diamine", *Reactive and Functional Polymers*, 58(2): p. 139-147 (2004).
- [53] Kumar, R., Jain, S. K., Misra, R. K., Kachchwaha, M., Khatri, P. K., "Aqueous heavy metals removal by adsorption on β -diketone-functionalized styrene-divinylbenzene copolymeric resin", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 9(6): p. 79-84 (2012).
- [54] Singh, N., Kumar, D., Raisuddin, S., Sahu, A. P., "Genotoxic effects of arsenic: prevention by functional food-jaggery", *Cancer Letters*, 268(2): p. 325-330 (2008).
- [55] Bosch, X., "Cadmium cuts two ways: The heavy metal mutates DNA, and then prevents cells from repairing the damage", *Science*, 609(1): p. 1 (2003).
- [56] Fan, M., Boonfueng, T., Xu, Y., Axe, L., Tyson, T. A., "Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings", *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1): p. 39-48 (2005).
- [57] Pan, B., Zhang, Q., Du, W., Zhang, W., Xu, Z., "Selective heavy metals removal from waters by amorphous zirconium phosphate: Behavior and mechanism", *Water Research*, 41(14): p. 3103-3111 (2007).
- [58] Jia, K., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Jiang, P., Hong, C., "Adsorption of Pb^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} from waters by amorphous titanium phosphate", *Journal of Colloid and Interface Science*, 318(2): p. 160-166 (2008).
- [59] Cumbal, L., SenGupta, A. K., "Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron (III) oxide nanoparticles: role of Donnan membrane effect", *Environmental science & technology*, 39(17): p. 2508-2515 (2008).
- [60] Jang, M., Chen, W., Cannon, F. S., "Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal", *Environmental science & technology*, 42(9): p. 3369-3374 (2008).
- [61] Zhuang, J. M., Hobenshield, E., Walsh, T., "Arsenate sorption by hydrous ferric oxide incorporated onto granular activated carbon with phenol formaldehyde resins coating", *Environmental technology*, 29(4): p. 401-411 (2008).
- [62] Guo, X., Chen, F., "Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater", *Environmental science & technology*, 39(17): p. 6808-6818 (2005).
- [63] Zouboulis, A. I., Katsoyiannis, I. A., "Arsenic removal using iron oxide loaded alginate beads", *Industrial & engineering chemistry research*, 41(24): p. 6149-6155 (2002).
- [64] Jang, M., Min, S. H., Park, J. K., Tlachac, E. J., "Hydrous ferric oxide incorporated diatomite for remediation of arsenic contaminated groundwater", *Environmental Science and Technology*, 41(9): p. 3322-3328 (2007).
- [65] Hansen, B. Ø., Kwan, P., Benjamin, M. M., Li, C. W., Korshin, G. V., "Use of iron oxide-coated sand to remove strontium from simulated Hanford tank wastes", *Environmental Science and Technology*, 35(24): p. 4905-4909 (2001).
- [66] Pan, B., Zhang, Q. R., Zhang, W., Pan, B., Du, W., Lv, L., Zhang, Q., Xu, Z., Zhang, Q. J., "Highly effective removal of heavy metals by polymer-based zirconium phosphate: A case study of lead ion", *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1): p. 99-105 (2007).
- [67] Blaney, L. M., Cinar, S., SenGupta, A. K., "Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater", *Water Research*, 41(7): p. 1603-1613 (2007).
- [68] Zhang, Q., Pan, B., Zhang, W., Jia, K., "Selective sorption of lead, cadmium and zinc ions by a polymeric cation exchanger containing nano-Zr (HPO₃S)₂", *Environmental Science and Technology*, 42(11): p. 4140-4145 (2008).
- [69] Zhang, Q. J., Pan, B. C., Chen, X. Q., Zhang, W. M., Pan, B. J., Zhang, Q. X., Lv, L., Zhao, X., "Preparation of polymer-supported hydrated ferric oxide based on Donnan membrane effect and its application for arsenic removal", *Science in China Series B: Chemistry*, 51(4): p. 379-385 (2008).