

حذف مخلوط یون‌های فلزی سرب، نیکل و کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب نانوحفره MCM-41 اصلاح شده

زهرا مهربان^۲

حبیب‌اله یونسی^۱

اقدس حیدری^۱

(دریافت ۸۷/۱۰/۲۱ پذیرش ۸۷/۴/۷)

چکیده

گروهی از جاذب‌های سیلیکاتی میان حفره تحت عنوان MCM-41 که مساحت سطح زیادی دارند، با اصلاح برخی از گروه‌های عاملی سطحی توسط گروه‌های آمین و ایجاد گونه اصلاح شده NH₂-MCM-41، به ظرفیت جذب بالاتری برای جذب یون‌های فلزات سنگین دست پیدا می‌کنند. در این پژوهش، جذب یون‌های کادمیم، نیکل و سرب از محلول‌های آبی توسط جاذب اصلاح شده NH₂-MCM-41 بررسی شد. کلیه آزمایش‌ها در یک سیستم ناپیوسته و با محلول حاوی سه یون فلزی انجام شد و اثر متغیرهای غلظت اولیه محلول یون‌های فلزی، مقدار جاذب، زمان تماس و pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که pH برابر ۵ برای جذب بهینه است. با افزایش غلظت یون‌های فلزی و کاهش مقدار جاذب، ظرفیت جذب افزایش یافت. داده‌های آزمایش از مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ تبعیت کردند. حداکثر ظرفیت جذب با مدل لانگمیر برای یون‌های فلزات سرب، کادمیم و نیکل به ترتیب برابر با ۱۸/۲۵، ۱۲/۳۶ میلی‌گرم بر گرم بود. نتایج این مطالعه نشان داد که NH₂-MCM-41 جاذبی با ظرفیت جذب بالا برای یون‌های فلزات سرب، نیکل و کادمیم است.

واژه‌های کلیدی: MCM-41، NH₂-MCM-41، سرب، نیکل، کادمیم، جذب، ایزوترم

Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb(II) Ions in an Aqueous Solution by Chemically Modified Nanoporous MCM-41

Aghdas Heidari²

Habibollah Younesi¹

Zahra Mehraban²

(Received Jan. 11, 2009 Accepted June 28, 2009)

Abstract

MCM-41 includes a group of silica mesopore components with a high surface area whose adsorption capacities can be enhanced by modifying their surface with amine groups. In this study, the modified NH₂-MCM-41 was used to investigate adsorption of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) ions in a mixture of aqueous solutions. All the experiments were carried out in a batch system containing a solution of metal ions to study the effects of the initial metal concentration, adsorbent dosage, contact time, and solution pH. The results showed that optimum adsorption would be achieved at pH 5 and that adsorption capacity increased with increasing metal ion concentration but with decreasing adsorbent dosage. Experimental data were fitted with Langmuir and Freundlich models. Maximum adsorption capacities for Ni(II), Cd(II), and Pb(II) were 12.36, 18.25 and 57.74 mg/g, respectively. The results indicate that NH₂-MCM-41 is an effective adsorbent for Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions with a high adsorption capacity.

Keywords: MCM-41, NH₂-MCM-41, Lead(II), Nickel(II), Cadmium(II), Adsorption, Isotherm

1. Ph.D. Student of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modarres University, Tehran
2. Assist. Prof. of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modarres Uni., Tehran (Corresponding Author) (+98 122) 6253101 hunesi@modares.ac.ir
3. Assist. Prof. of Chemistry Dept., New Technology Committee, Research Institute for Curriculum Development and Educational Innovations, Tehran

- ۱- دانشجوی دکتری محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۲- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مسئول) ۶۲۵۳۱۰۱ (۱۲۲) hunesi@modares.ac.ir
- ۳- استادیار گروه شیمی، کمیته فناوریهای نو، موسسه پژوهشی برنامه ریزی درسی و نوآوری‌های آموزشی، تهران

MCM-41 که با گروههای آمینوپروپیل عامل دار شده بود، بررسی شده است [۱۳].

در این مقاله تهیه جاذب انتخابی و قابل بازیافت MCM-41 برای حذف و بازیافت سرب، نیکل و کادمیم در مخلوط سه تایی بررسی شد. همچنین تأثیر pH، غلظت یونهای فلزی، مقدار جاذب و زمان تماس بر جذب یونهای نیکل، کادمیم و سرب در مخلوط سه تایی آزمایش داده‌های آزمایش با مدل‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ بررسی شد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد آزمایش

در این تحقیق اکسید سیلیس^۲، ستیل تری متیل آمونیم برومید (CTMAB)^۳، نرمال هگزان، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد و محلول یونهای فلزی با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر شامل یونهای نیکل، کادمیم و سرب، از شرکت مرک خریداری شده‌اند. ۳- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان از شرکت سیگما آلد ریچ^۵ خریداری شد. محلولهای استاندارد یونهای فلزات نیکل، کادمیم و سرب با رقیق‌سازی محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از نمکهای نیترات سرب، کلرید نیکل و کلرید کادمیم (محلولهای مادر) در آب عاری از یون تهیه شد. pH اولیه محلول یونهای فلزی با استفاده از سدیم هیدروکسید ۱ مولار و هیدروکلریک اسید ۱ مولار و با pH متر مدل سایبراسکن^۶ محصول کشور سنگاپور در مقادیر دلخواه تنظیم شد.

۲-۲- تهیه نانو جاذب NH₂-MCM-41

MCM-41 بر طبق روش مهربان و همکاران تهیه شد [۱۴]. به این منظور مقدار ۰/۶۴ گرم سدیم هیدروکسید (۰/۱۶۲ مول) در ۲۷ میلی‌لیتر آب عاری از یون حل شد. سپس مقدار ۱/۸ گرم سیلیسیوم اکسید (۰/۰۳ مول) در دمای ۸۰ سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت به آن اضافه شد تا کاملاً حل شود. بعد از سرد شدن در دمای محیط، مقدار ۵/۴۶ گرم از CTMAB (۰/۱۵ مول) همراه با هم‌زدن شدید در دمای محیط به آن اضافه شد که محلولی کاملاً یکنواخت با ویسکوزیته بالا حاصل شد. بعد از ۱ ساعت، مقدار ۰/۳ میلی‌لیتر (۰/۱۰۲ مول) از هیدروکلریک اسید به آن اضافه شد. بعد از ۱۰ دقیقه ۲۴ میلی‌لیتر آب عاری از یون اضافه گردید. ژل شیری رنگ حاصل با نسبت مولی

شناسایی و پاکسازی مواد شیمیایی سمی، امری کلیدی در حفاظت محیط‌زیست است. آلاینده‌های سمی مثل یونهای فلزات سنگین، به شدت برای ارگانیسم‌های زنده و محیط زیست خطرناک هستند. یونهای فلزاتی مثل کادمیم، نیکل و سرب عمدتاً در فاضلابهای صنعتی یافت می‌شوند و از آلاینده‌های خطرناک زیست‌محیطی به‌شمار می‌روند. کادمیم باعث آسیب‌های کبدی و ریوی، فشار خون، از کار افتادن کلیه، نقص جنینی^۱، سرطان‌زایی و جهش‌زایی می‌شود [۱]. نیکل منجر به بروز برونشیت مزمن، سرطان ریه و سینوس می‌شود [۲]. اختلال‌های یادگیری و رفتاری در کودکان، صدمه به اندام‌های کبد، کلیه و قلب و اختلال در سیستم ایمنی از پیامدهای آلودگی سرب است [۳]. لذا لازم است این آلاینده‌ها قبل از تخلیه فاضلاب در محیط زیست، حذف شوند. روشهای زیادی برای جداسازی یونهای فلزات سنگین از پساب وجود دارد که از آن میان به جداسازی شیمیایی، فیلتراسیون، جداسازی غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی، جذب و تبادل یونی می‌توان اشاره کرد [۴]. در تحقیقات گذشته جاذب‌های متفاوتی از جمله مواد زیستی، رزین‌ها، کربن فعال رس‌ها و زئولیت‌ها برای جذب یونهای فلزات سنگین بررسی شدند [۲ و ۵-۱۰].

MCM-41 ترکیب معروف میان حفره سیلیکا است که به‌علت دارا بودن مساحت زیاد سطح و حجم زیاد حفرات با ابعاد منافذی قابل کنترل در مقیاس ۲ تا ۱۰ نانومتر با ساختار کانال مانند شش گوش دوبعدی به‌عنوان جاذب پیشنهاد می‌شود [۱۱]. در تقسیم‌بندی نانوی مواد، مواد میان حفره در گروه مواد نانو حفره‌ای قرار می‌گیرند که اندازه حفراتی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارند.

اصلاح گروههای عاملی سیلانول MCM-41 با گروههای عاملی آمین و سولفو هیدریل منجر به تشکیل جاذبی انتخابی با خواص ویژه می‌شود. به‌طور کلی مزایای اصلاح MCM-41 شامل موارد ذیل است: ۱- انتخاب‌پذیری بالا برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب به‌واسطه مکانسیم کی‌لیت شدن با یونهای فلزات از طریق گروههای آمین، ۲- کارایی بالای حذف این مواد به‌دلیل حضور گروههای متراکم آمین در سطح جاذب، ۳- کاهش مقدار مصرف جاذب برای حذف فلزات به‌دلیل مساحت سطح بالای MCM-41 و وجود شمار زیادی از گروههای آمین در سطح جاذب و ۴- ظرفیت جذب زیاد برای فلزات سنگین. در مطالعات گذشته، MCM-41 با گروههای آمین عامل‌دار شده و به‌عنوان جاذب برای حذف یونهای سمی نیکل و کادمیم استفاده شده است [۱۲]. همچنین پتانسیل حذف نیکل و مس از پساب صنعتی آبکاری با

² Fumed Silica

³ Cetil Three Methyl Ammonium Bromide

⁴ Merck

⁵ Sigma Allrich

⁶ Cyberscan

¹ Teratogenic

مختلف در مقادیر ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۴/۵ و ۵ بررسی شد. مدت زمان تماس بر حسب دقیقه به ترتیب ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ انتخاب گردید. غلظت یون‌های فلزات بر حسب میلی‌گرم در لیتر به ترتیب برابر با ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۷۰ و مقدار گرم جاذب اضافه شده به محلول فلزی مقدار ۱۲۵، ۰/۵، ۰/۱۲۵، ۰/۲۵، ۱/۲۵، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ انتخاب شدند. اثر پارامترهای ذکر شده با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترها و تغییر دادن یکی از آنها مورد بررسی قرار گرفت. برای محاسبه ظرفیت جذب تعادلی جاذب از رابطه ۱ استفاده شد

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

که در این رابطه

q_e مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن جاذب، C_0 غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر و W وزن جاذب بر حسب گرم است.

برای مدل‌سازی ایزوترم جذب یون‌های فلزات نیکل، کادمیم و سرب با NH_2 -MCM-41، از مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل جذب ایزوترم لانگمیر مربوط به جذب تک لایه‌ای است و فرض می‌کند سطح جاذب دارای مکان‌های با انرژی مساوی است که هر ملکول جذب شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می‌شود. معادله لانگمیر در رابطه ۲ بیان شده است [۱۶]

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

که در این رابطه

C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار یون‌های جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بیشینه ظرفیت جذب یون‌های فلزی بر حسب میلی‌گرم بر گرم و b ثابت تعادلی جذب لانگمیر بر حسب میلی‌گرم بر میلی‌گرم است. ایزوترم جذب چندلایه برای سطوح ناهمگن توسط معادله ایزوترم فروندلیچ به صورت رابطه ۳ بیان می‌شود [۱۷]

$$q_e = K_f C_e^n \quad (3)$$

که در این رابطه

C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار یون‌های جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، K_f و n ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب شاخص‌های ظرفیت و شدت جذب هستند.

$SiO_2 : NaOH : CTMAB : HCl : H_2O = 100 : 54 : 50 : 34 : 100$ به مدت ۲ ساعت با شدت دور ۳۰۰ rpm هم زده شد. سپس مخلوط حاصل به ظرف پلی‌پروپیلنی منتقل شد و به مدت ۳ روز در آونی با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. در نهایت محلول پس از رسیدن به دمای محیط، توسط صافی معمولی صاف شد. ماده جامد حاصله پس از چندین بار شستشو با آب مقطر به مدت یک شب در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شد. پودر سفید رنگ حاصل در دو مرحله یعنی ۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و ۶ ساعت در دمای ۵۴۰ درجه سلسیوس تکلیس^۱ شد.

NH_2 -MCM-41 مطابق با روش هو و همکاران^۲ تهیه شد [۱۵]. به این منظور مقدار ۲/۵ گرم از MCM-41 تکلیس شده در بالنی ته‌گرد به همراه ۵۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان قرار داده شد. مقدار ۲/۵ گرم معرف ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۶ ساعت رفلاکس شده بود. پس از خنک شدن مخلوط حاصل تا دمای محیط، نمونه صاف شده توسط ۲۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان به آرامی شسته شد. نمونه تا زمان مصرف در دسیکاتور جاذب رطوبت قرار گرفت.

۲-۳- شناسایی

مساحت سطح نمونه با کمک جذب گاز نیتروژن با دستگاه میکرومتریک ASAP^۳ و با روش BET محاسبه شد. ساختار و ترکیب شیمیایی نمونه به دست آمده با طیف XRD و FTIR بررسی شد. الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از تشعشع $CuK\alpha$ دستگاه XRD با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم به دست آمد. برای انجام طیف IR، نمونه با KBr به شکل قرص آماده شد و در دستگاه مورد اندازه قرار گرفت.

۲-۴- آزمایش‌های جذب

تمام آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته انجام شد. آزمایش‌ها در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتر شامل ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول یون‌های فلزی با غلظت‌های مختلف با شدت ۲۰۰ rpm و در دمای محیط انجام شد. نمونه‌ها در فواصل زمانی معین برداشته شد و از فیلتر غشایی با اندازه روزه ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد و غلظت باقیمانده یون‌های فلزات کادمیم، سرب و نیکل در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی محصول شرکت فیلیپس^۴ مدل PU9400، تعیین گردید. همچنین اثر پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت و مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفت. اثر pH های

¹ Calcination

² Ho et al.

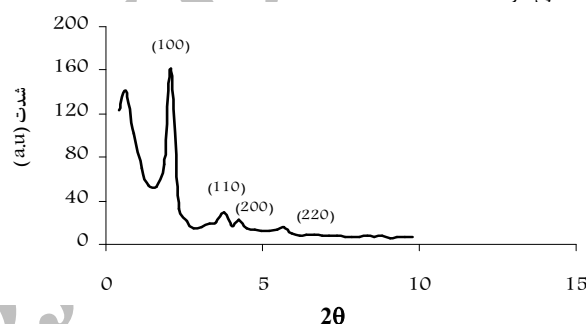
³ Micromeretic

⁴ Philips

۳- نتایج و بحث

۳-۱- الگوی XRD

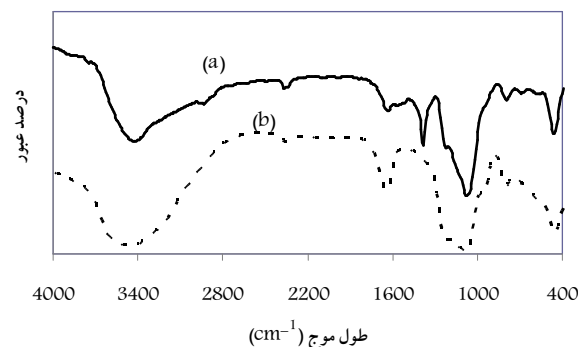
طیف XRD برای NH₂-MCM-41 در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوهای پراش پرتو X نمونه مورد نظر پیک با شدت بالا و شارپ در $2\theta = 2/09$ را نشان می‌دهد که در کنار آن سه پیک با شدت پایین به ترتیب در 2θ معادل با ۳/۷۷، ۴/۲۵ و ۵/۶۹ مشاهده می‌شوند. ظهور این پیک‌ها در ناحیه زوایای 2θ پایین، مؤید تشکیل نمونه میان حفره است. الگوی پراش پرتو X مواد میان حفره به طور عمومی ۴ پیک براگ نشان می‌دهد که مؤید نظم زیاد حفره‌های موجود در ساختار آنهاست [۱۸]. الگوی پراش نیز مطابق با حفرات با ساختار شش گوش نمونه MCM-41 است که پیک‌ها نیز به ترتیب به پراش صفحات ۱۰۰، ۱۱۰، ۲۰۰ و ۲۲۰ نسبت داده می‌شوند.



شکل ۱- الگوی XRD میان حفره NH₂-MCM-41

۳-۲- طیف FTIR

در طیف FTIR نمونه MCM-41، باند پهن و گسترده در ناحیه ۳۰۵۵-۳۷۶۵ cm⁻¹ مربوط به واکنش ساختار گروه‌های Si-OH با ملکول‌های آب جذب شده و مکان‌های تخریب شده است. برای ارتعاشات Si-O-Si در ناحیه ۱۰۹۵ cm⁻¹ کشش غیر متقارن، در ناحیه ۸۱۴ cm⁻¹ کشش متقارن و در ناحیه ۴۶۰ cm⁻¹ ارتعاشات خمشی دیده می‌شود. طیف FTIR نمونه NH₂-MCM-41 در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- طیف FTIR MCM-41 (a) و نانوحفره NH₂-MCM-41 (b)

باندهای پهن مشاهده شده در نواحی ۱۵۶۰ cm⁻¹ و ۱۶۵۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش خمشی گروه N-H است. کشش N-H در ناحیه ۳۵۰۰-۳۲۰۰ cm⁻¹ و کشش C-N در ناحیه ۱۲۳۰-۱۰۳۰ cm⁻¹ با باند پهن گروه سیلانول و ارتعاشات Si-O-Si همپوشانی دارد.

۳-۳- مساحت سطح

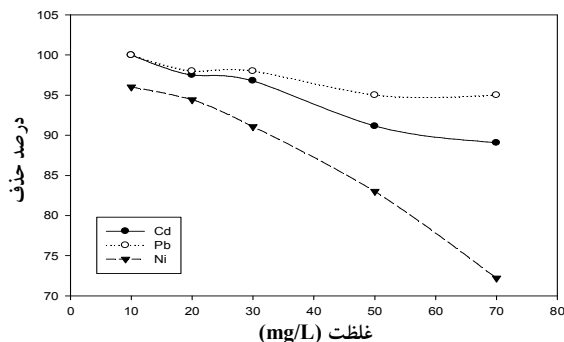
یکی از ویژگی‌های مواد میان حفره، داشتن مساحت سطح زیاد است که اندازه‌گیری مساحت سطح با جذب گاز نیتروژن و محاسبه به روش BET انجام شده است (جدول ۱). همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه اولیه MCM-41 قبل از اصلاح گروه‌های عاملی Si-OH، دارای مساحت سطح بسیار بالایی است و به ازای هر گرم از نمونه، مساحتی برابر با ۹۶۶ مترمربع دارد. اندازه سلول واحد شش گوشه‌ای برابر ۴۲/۰۱۹ آنگسترم بود. در حقیقت این ویژگی باعث می‌شود که مقدار کمی از نمونه، مکان‌های زیادی را برای نشان دادن گروه‌های عاملی آمین فراهم کند که نتیجه آن، ایجاد مکان‌های فعالی برای جذب یون‌های فلزات واسطه است. میانگین قطر منافذ با استفاده از اطلاعات XRD معادل ۳/۸ نانومتر محاسبه شده است.

جدول ۱- پارامترهای مربوط به نمونه MCM-41

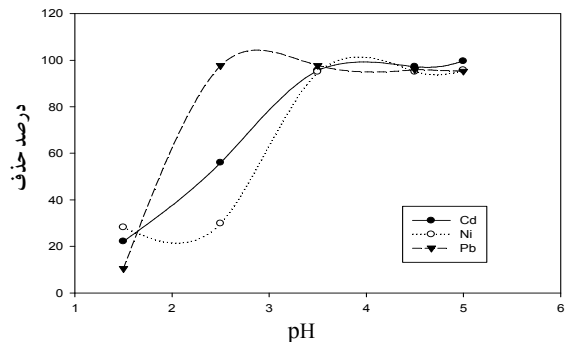
نمونه	میانگین قطر منافذ (nm)	مساحت سطح (m ² /g)	اندازه سلول واحد (Å)
MCM-41	۳/۸	۹۶۶	۴۲/۰۱۹

۳-۴- تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب یون‌های کادمیم، نیکل و سرب

یکی از پارامترهای مهم در فرایند جذب، pH اولیه محلول است. نتایج حاصل از تأثیر pH بر جذب یون‌های نیکل، کادمیم و سرب در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش pH محلول از ۱/۵ تا ۵ درصد حذف یون‌های مذکور افزایش یافت به طوری که در pH برابر ۱/۵ کمترین میزان جذب و در pH برابر ۵ بیشترین میزان جذب به دست آمد. به علاوه مقدار ظرفیت جذب NH₂-MCM-41 با افزایش pH محلول افزایش یافت. بیشترین ظرفیت جذب یون‌های کادمیم و نیکل در pH برابر ۵ و در مورد یون سرب در pH برابر ۳/۵ به دست آمد. علت را می‌توان به این صورت توضیح داد که در pHهای پایین، گروه‌های آمین موجود در سطح NH₂-MCM-41 که با یون فلزی تشکیل کی‌لیت می‌دهند، پروتونه می‌شوند و قابلیت خود را برای کمپلکس نمودن یون فلز از دست می‌دهند. یعنی با کاهش pH، درصد پروتونه شدن گروه‌های آمین افزایش و



شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه یون‌های فلزات کادمیم، نیکل و سرب بر میزان جذب جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ (غلظت فلز ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، $\text{pH} = 5$ و مقدار جاذب ۵ میلی‌گرم در لیتر)



شکل ۳- تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب یون‌های فلزات کادمیم، نیکل و سرب با جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ (غلظت فلز ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، $\text{pH} = 5$ و مقدار جاذب ۵ میلی‌گرم در لیتر)

و ۹۳ درصد از کادمیم از محلول در این بود.

شکل ۵، تأثیر مقدار $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ بر ظرفیت جذب یون‌های فلزی کادمیم، نیکل و سرب در محدوده ۰/۱۲۵ تا ۱۰ گرم در لیتر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب میزان ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. اما در مقادیر دز بالای جاذب، جذب کامل می‌شود به طوری که در ۵ گرم در لیتر از جاذب، غلظت یون‌های کادمیم، نیکل و سرب در محلول به صفر می‌رسد. نتایج حاصل مؤید این موضوع است که با افزایش مقدار دز جاذب، به دلیل بسیار بالا بودن مساحت سطح نمونه یا میان حفره بودن نمونه تعداد مکان‌های فعال برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزات افزایش می‌یابد و موجب افزایش فرایند جذب می‌شود و هنگامی که مقدار جاذب به حداکثر کارایی خود یعنی ۵ گرم در لیتر می‌رسد، تعداد مکان‌های فعال موجود بر سطح جاذب پاسخگوی تعداد یون‌های فلزات موجود در محلول در فرایند جذب تعادلی است.

۳-۷- تأثیر زمان تماس جاذب بر جذب یون‌های کادمیم، نیکل و سرب

بررسی زمان تماس نشان داد که جذب یون‌های کادمیم، نیکل و سرب با $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ دارای سرعت بالایی است به طوری که سرب در مدت ۱۰ دقیقه به حداکثر جذب تعادلی رسید و کادمیم و نیکل در مدت ۳۰ دقیقه به ۸۰ و ۵۰ درصد جذب تعادلی رسیدند (شکل ۶). این ویژگی را می‌توان به بالا بودن مساحت سطح نمونه و زیاد بودن گروه‌های عاملی فعال برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزات نسبت داد که به سهولت در دسترس یون‌های فلزی قرار می‌گیرند. حداکثر زمان رسیدن به تعادل ۱۲۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. حضور کادمیم، نیکل و سرب به‌طور هم‌زمان در محلول آبی منجر به رقابت بین آنها برای اشغال مکان‌های اتصال

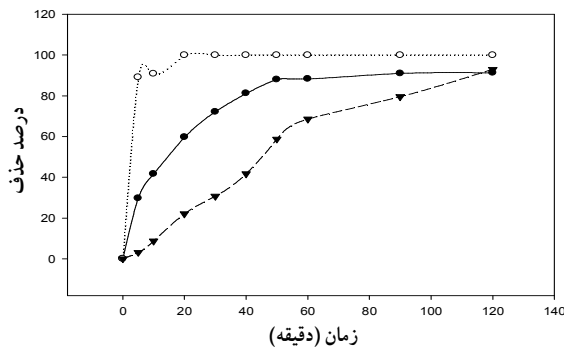
مکان‌های فعال برای کی‌لیت نمودن یون‌های فلزات کاهش می‌یابد. به همین دلیل در pH های پایین میزان جذب یون‌های فلزات کم می‌شود [۱۳].

۳-۵- تأثیر غلظت اولیه یون‌های کادمیم، نیکل و سرب بر میزان جذب

ظرفیت جذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ در غلظت اولیه یون‌های فلزی در محدوده ۷۰ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی شد و نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. اگر چه با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی میزان جذب این یون‌ها کاهش می‌یابد، اما ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، تعداد یون‌های در حال رقابت برای واکنش با گروه‌های فعال آمین سطح جاذب بیشتر می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌گردد [۷]. به عبارت دیگر ظرفیت جذب با زیاد شدن غلظت یون‌های فلزی در محلول افزایش می‌یابد. علاوه بر آن افزایش غلظت یون‌های فلزی، باعث افزایش تعداد برخوردهای بین یون‌های فلزی و جاذب می‌گردد که این پدیده به نوبه خود فرایند جذب را تسریع می‌کند [۱۹].

۳-۶- تأثیر مقدار جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ در محلول بر مقدار جذب نیکل، کادمیم و سرب

مقدار جاذب، پارامتر مهمی است که تعیین کننده ظرفیت جذب جاذب برای غلظت اولیه مشخص، است. تأثیر مقدار جاذبهای MCM-41 و $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ بر میزان جذب یون‌های نیکل، کادمیم و سرب بررسی شد. نتایج نشان داد که مقدار ۵ گرم در لیتر از MCM-41 قادر است ۸/۲ درصد نیکل، ۲۹ درصد از سرب و ۲/۸ درصد از کادمیم را از محلول آبی حذف کند، در حالی که $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ قادر به حذف ۹۲ درصد از نیکل، ۹۵ درصد سرب

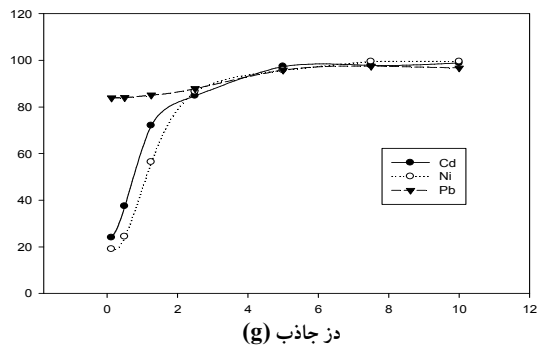
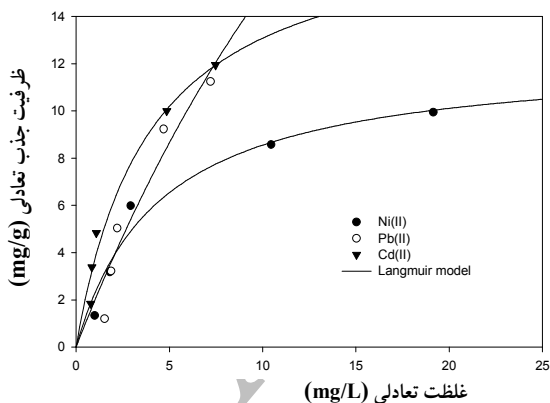


شکل ۶- تأثیر مدت زمان تماس جاذب بر میزان جذب یون‌های فلزات نیکل، کادمیم و سرب به وسیله جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ($\text{pH}=5$) و مقدار جاذب (۵ گرم در لیتر)

در دسترس و قابل وصول هستند و در نتیجه جذب یون‌های سرب از محلول تسهیل می‌شود.

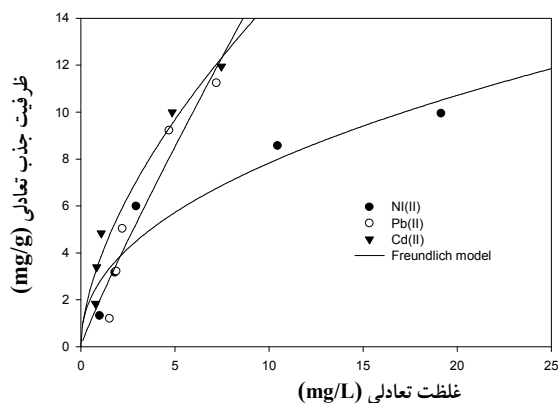
۳-۸- ایزوترم‌های جذب

داده‌های جذب تعادلی یون‌های کادمیم، نیکل و سرب با ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ مطابقت دارند. ایزوترم‌های جذب فروندلیچ در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۲، ضرایب همبستگی (R) داده‌های آزمایش با مدل لانگمیر از ضریب همبستگی داده‌ها با مدل فروندلیچ بیشتر است که نشان دهنده این مطلب است که مدل‌سازی داده‌ها با مدل لانگمیر مطابقت بیشتری دارد. حداکثر ظرفیت جذب با مدل لانگمیر برای یون‌های



شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب بر جذب یون‌های فلزات کادمیم، نیکل و سرب به وسیله جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ (غلظت فلز ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و $\text{pH}=5$)

یکسان می‌شود. به علاوه انتخاب پذیری نسبی جاذب برای جذب فلزات سنگین به برخی از ویژگی‌های فلز مربوط می‌شود. ویژگی‌هایی از قبیل شعاع یونی فلز، وزن اتمی، الکترونگاتیوی، ثابت هیدرولیز و نرمی، بر کارایی جذب مؤثرند و با افزایش آنها، میزان کارایی جذب افزایش می‌یابد [۲۰]. به عنوان مثال در محلول حاوی سه یون نیکل، کادمیم و سرب، چون شعاع یونی و الکترونگاتیویته سرب بزرگ‌تر است، سرعت جذب یون‌های نیکل و کادمیم به واسطه حضور سرب کاهش می‌یابد و یون‌های رقابت‌کننده، تأثیری بر جذب سرب توسط $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ندارند. به علاوه سرعت جذب سریع سرب نشان می‌دهد که گروه‌های آمین در سطح $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ به راحتی برای آنها



شکل ۷- مدل‌سازی ایزوترم جذب یون‌های فلزات کادمیم، نیکل و سرب به وسیله جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ با استفاده از مدل لانگمیر (چپ) و مدل فروندلیچ (راست)

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ برای جذب یون‌های فلزات کادمیم، نیکل و سرب

لانگمیر			فروندلیچ		یون‌های فلزات
q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2
۱۸/۲۵	۰/۲۵۲۶	۰/۹۷۰۳	۳/۶۸۰	۱/۶۶۶	کادمیم (II)
۱۲/۳۶	۰/۲۲۴۵	۰/۹۵۶۹	۲/۷۵۹	۲/۲۰۹	نیکل (II)
۵۷/۷۴	۰/۰۳۵۲	۰/۹۲۸۴	۱/۹۵۸	۱/۰۹۵	سرب (II)

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب جاذبه‌های MCM-41 و سایر نانوحفره‌ها

مرجع	بیشینه ظرفیت جذب (mmol/g(mg/g))			لیگاند	pH	غلظت یون فلزی	مقدار جاذب، (g/L)	جاذب
	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺					
[۱۲]	0	0	0	-OH	-	-	-	MCM-41
[۱۲]	-	۰/۶۹(۴۰/۵)	۰/۷۱(۷۹/۸)	-RNH ₂	۵	۳ (mM)	۱	NH ₂ -MCM-41
[۱۲]	-	۰/۱۵(۸/۸)	۰/۵۶(۶۳)	-RNH ₂	۵	۳ (mM)	۱	NH ₂ -MCM-41 ^a
[۲۱]	-	۰/۰۱۵	۰/۱	آمینوپروپیل ^۲	۶		۱۰	سیلیکای حفره‌دار
	-	۰/۰۰۱	-	(آمینو-اتیل آمینو) پروپیل ^۳	۶		۱۰	عامل دار شده ^۱
	-	۰/۱۵	۰/۰۱	[(۲-آمینو اتیل آمینو) اتیل آمینو] پروپیل ^۴	۶		۱۰	
	-	۰/۰۰۵	۰/۲	مرکاپتوپروپیل ^۵	۶			
[۲۲]	-	۰/۱۳(۷/۶)	-	-OH	۴/۸	۴ (mM)	۱	SBA-15
	-	۰/۰۶(۳/۵)	-	سالیسیل آلدهید ^۶	۴/۸	۴ (mM)	۱	SA-SBA-15 ^b
	-	۰/۳۸	-	سالیسیل آلدهید	۴/۸	۴ (mM)	۵	SA-SBA-15
[۲۳]	-	-	۰/۰۲ ± ۰/۰۴	-OH	-		-	SBA-15
	-	-	۰/۰۲ ± ۰/۹۹	۲-مرکاپتوپیریمیدین ^۷	۶	۲۵-۰/۰۴ (mμ)	۶/۶	MPY-SBA-15
	۰/۰۲ ± ۰/۲	-	-	۲-مرکاپتوپیریمیدین	۶		۶/۶	MPY-SBA-15 ^a
این پژوهش	(۵۷/۷۴)	(۱۲/۳۶)	(۱۸/۲۵)	NH ₂ -	۵	۵۰ (mg/L)	۵	NH ₂ -MCM-41 ^c

a مخلوط دو تایی یون فلزی، b مخلوط یون‌های فلزی و c مخلوط سه تایی یون فلزی

¹ Functionalized Porous Silica

² Aminopropyl

³ (Amino-ethylamino) Propyl

⁴ [(2-Aminoethylamino) ethylamino] Propyl

⁵ Mercapto Propyl

⁶ Salicylaldehyde

⁷ 2-Mercaptopyrimidine

حداکثر میزان جذب در pH برابر ۵ برای نیکل، کادمیم و سرب به دست آمد. جذب یون‌های فلزی دارای سرعت بالایی است. حداکثر ظرفیت جذب مطابق با مدل لانگمیر برای یون‌های فلزات سرب، کادمیم و نیکل به ترتیب برابر با ۵۷/۷۴، ۱۸/۲۵، ۱۲/۳۶ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. به طور کلی یافته‌های این تحقیق نشان می‌دهد که جاذب NH₂-MCM-41 برای حذف برخی یون‌های فلزی مانند نیکل، کادمیم و سرب از پساب کارخانه‌ها و واحدهای تولیدی، انتخاب مناسبی است. به علاوه این جاذب پس از عملیات جذب می‌تواند بازیافت شود و مجدداً در صنعت استفاده گردد.

۵- قدردانی

انجام تحقیق حاضر با استفاده از پشتیبانی مالی و علمی دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور، دانشگاه تربیت مدرس صورت گرفته است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که مراتب تشکر و قدردانی را از خانم مهندس حدووست (تکنسین آزمایشگاه محیط زیست دانشکده منابع طبیعی)، خانم مهندس مائده گله‌دار، دانشگاه تربیت مدرس و وزارت علوم تحقیقات و فناوری به دلیل حمایت‌های مالی و علمی به عمل آورند.

فلزات سرب، کادمیم و نیکل به ترتیب برابر با ۵۷/۷۴، ۱۸/۲۵، ۱۲/۳۶ میلی‌گرم بر گرم شد. جاذبهای MCM-41 ظرفیت جذبهای متفاوتی برای یون‌های نیکل، کادمیم و سرب ارائه می‌کنند. جدول ۳، ظرفیت جذب یون‌های تحقیق حاضر با جاذب NH₂-MCM-41 و سایر نانوحفره‌ها را مقایسه می‌کند. ویژگی‌های گروه‌های عاملی پیوندی در سطح جاذب، حضور سایر یون‌ها در محلول، غلظت اولیه یون اولیه یون فلزی و مقدار جاذب نقش مهمی در بیشینه ظرفیت جذب یون‌های فلزی ایفا می‌کند. ظرفیت جذب نیکل، کادمیم و سرب با MCM-41 بسیار کم است در حالی که MCM-41 عامل دار شده با گروه‌های آمین توانایی جذب بالاتری برای یون‌های نیکل، کادمیم و سرب نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان می‌دهد که MCM-41 اصلاح شده با آمین یعنی NH₂-MCM-41 به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و داشتن گروه‌های عاملی آمینی، جاذبی مؤثر و کارا برای حذف یون‌های فلزات سنگین کادمیم، نیکل و سرب از پساب است. متغیرهایی از جمله غلظت اولیه یون‌های فلزی، زمان تماس، pH اولیه و مقدار جاذب بر حذف یون‌های فلزی از محلول مؤثرند.

۶- مراجع

- 1- Davis, T.A., Volesky, B., and Vieira, R.H.S.F. (2000). "Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals." *Water Research*, 34, (17) 4270-4278.
- 2- Sen Gupta, S., and Bhattacharyya, K.G. (2008). "Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium." *J. of Environmental Management*, 87 (1), 46-58.
- 3- Sreejalekshmi, K.G., Krishnan, K.A., and Anirudhan, T.S. (2002). "Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies." *J. of Hazardous Materials*, 161 (2-3), 1506-1513.
- 4- Shafaei, A., Ashtiani, F.Z., and Kaghazchi, T. (2007). "Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan." *J. of Chemical Engineering*, 133 (1-3), 311-316.
- 5- Lohani, M.B., Singh, A., Rupainwar, D.C., and Dhar, D.N. (2008). "Studies on efficiency of guava (*Psidium guajava*) bark as bioadsorbent for removal of Hg(II) from aqueous solutions." *J. of Hazardous Materials*, 159 (2-3) 626-629.
- 6- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., and Ismadji, S. (2009). "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies." *J. of Hazardous Materials*, 162 (2-3), 616-645.
- 7- Ghorbani, F., and Younesi, H. (2008). "Biosorption of cadmium(II) Ions by *Saccharomyces cerevisiae* biomass from aqueous solutions." *Water and Wastewater*, 68, 33-39.

- 8- Donia, A.M., Atia, A.A., Moussa, E. M. M., El-Sherif, A. M., and Abd El-Magied, M.O. (2009). "Removal of uranium(VI) from aqueous solutions using glycidyl methacrylate chelating resins." *Hydrometallurgy*, 95 (3-4), 183-189.
- 9- Jaramillo, J., Gómez-Serrano, V., and Lvarez, P.M. (2009). "Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones." *J. of Hazardous Materials*, 161 (2-3), 670-676.
- 10- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., and Satokawa, S. (2009). "Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites." *J. of Hazardous Materials*, 162 (1), 440-447.
- 11- Mangrulkar, P.A., Kamble, S.P., Meshram, J., and Rayalu, S.S. (2008). "Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41." *J. of Hazardous Materials*, 160 (2-3), 414-421.
- 12- Lam, K.F., Yeung, K.L., and McKay, G. (2007). "Efficient approach for Cd²⁺ and Ni²⁺ removal and recovery using mesoporous adsorbent with tunable selectivity." *Environmental Science and Technology*, 41 (9), 3329-3334.
- 13- Algarra, M., Jiménez, M. V., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., and Jiménez-Jiménez, J. (2005). "Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41." *Chemosphere*, 59 (6), 779-786.
- 14- Mehraban, Z., Farzaneh, F. (2006). "MCM-41 as selective separator of chlorophyll-a from [beta]-carotene and chlorophyll-a mixture." *Microporous and Mesoporous Materials*, 88 (1-3), 84-90.
- 15- Ho, K. Y., McKay, G., and Yeung, K.L. (2003). "Selective adsorbents from ordered mesoporous silica." *Langmuir*, 19 (7), 3019-3024.
- 16- Vasconcelos, H. L., Camargo, T. P., Gonçalves, N. S., Neves, A., Laranjeira, M. C. M., and Fávere, V.T. (2008). "Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption." *Reactive and Functional Polymers*, 68 (2), 572-579.
- 17- Ghorbani, F., Younesi, H., Ghasempouri, S. M., Zinatizadeh, A. A., Amini, M., and Daneshi, A. (2008). "Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*." *J. of Chemical Engineering*, 145 (2), 267-275.
- 18- Grün, M., Unger, K. K., Matsumoto, A., and Tsutsumi, K. (1999). "Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology." *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (2-3), 207-216.
- 19- Kumar, R., Bishnoi, N. R., Garima, and Bishnoi, K. G. (2008). "Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass." *J. of Chemical Engineering*, 135 (3), 202-208.
- 20- Sengil, I.A., and Özacar, M. (2009). "Competitive biosorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin." *J. of Hazardous Materials*, 166 (2-3), 1488-1494.
- 21- Bois, L., Bonhommé, A., Ribes, A., Pais, B., Raffin, G., and Tessier, F. (2003). "Functionalized silica for heavy metal ions adsorption, *Colloids and Surfaces A*, 221 (1-3), 221-230.
- 22- Mureseanu, M., Reiss, A., Stefanescu, I., David, E., Parvulescu, V., Renard, G., and Hulea, V. (2008). "Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation." *Chemosphere*, 73 (9), 1499-1504.
- 23- Perez-Quintanilla, D., Del Hierro, I., Fajardo, M., and Sierra, I. (2006). "Adsorption of cadmium(II) from aqueous media onto a mesoporous silica chemically modified with 2-mercaptopyrimidine." *J. of Materials Chemistry*, 16 (18), 1757-1764.