

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 ۸۸/۴/۷)

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 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ، 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 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 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 ۵۷/۷۴، ۱۸/۲۵، ۱۲/۳۶ میلی گرم بر گرم بود. نتایج این مطالعه نشان داد که $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ جاذبی با ظرفیت جذب بالا برای یونهای فلزات سرب، نیکل و کادمیم است.

واژه‌های کلیدی: MCM-41، $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ، 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 Heidari¹

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 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 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 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ is an effective adsorbent for Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions with a high adsorption capacity.

Keywords: MCM-41, $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$, 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

شناسایی و پاکسازی مواد شیمیایی سمی، امری کلیدی در حفاظت محیط زیست 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 به شمار 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 به علت 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 به عنوان 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 هیدریدل منجر به تشکیل جاذبی انتخابی با خواص ویژه می‌شود. به طور کلی مزایای اصلاح MCM-41 شامل موارد ذیل است: ۱- انتخاب پذیری بالا برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب به واسطه مکانسیم کی‌لیت شدن با یون‌های فلزات از طریق گروه‌های آمین، ۲- کارایی بالای حذف این مواد به دلیل حضور گروه‌های متراکم آمین در سطح جاذب، ۳- کاهش مقدار مصرف جاذب برای حذف فلزات به دلیل 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 به عنوان جاذب برای حذف یون‌های سمی نیکل و کادمیم استفاده شده است [۱۲]. همچنین پتانسیل حذف نیکل و مس از پساب صنعتی آبکاری با

MCM-41 که با گروه‌های آمینوپروپیل عامل‌دار 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 سه‌تایی بررسی شد. همچنین تأثیر pH، غلظت یون‌های فلزی، مقدار جاذب و زمان تماس بر جذب یون‌های نیکل، کادمیم و سرب در مخلوط سه‌تایی 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 نترات 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

² Fumed Silica

³ Cetil Three Methyl Ammonium Bromide

⁴ Merck

⁵ Sigma Allrich

⁶ Cyberscan

¹ Teratogenic

SiO₂:NaOH:CTMAB:HCl:H₂O = ۱۰۰:۵۴:۵۰:۳۴:۱۰۰
به مدت ۲ ساعت با شدت دور ۳۰۰ rpm هم زده شد. سپس مخلوط حاصل به ظرف پلی پروپیلنی 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.

NH₂-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 ته گرد به همراه ۵۰ میلی لیتر 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 میلی لیتر نرمال هگزان به آرامی شسته شد. نمونه تا زمان مصرف در دسیکاتور جاذب رطوبت قرار گرفت.

۳-۲- 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 α 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.

۴-۲- آزمایش های جذب

تمام آزمایش های جذب در سیستم ناپیوسته انجام شد. آزمایش ها در ارلن ۲۵۰ میلی لیتر شامل ۱۰۰ میلی لیتر از محلول یون های فلزی با غلظت های مختلف با شدت ۲۰۰ rpm و در دمای محیط انجام شد. نمونه ها در فواصل زمانی معین برداشته شد و از فیلتر غشایی با اندازه روزه ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد و غلظت باقیمانده یون های 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

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 یون های فلزات بر حسب میلی گرم در لیتر به ترتیب برابر با ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۷۰ و مقدار گرم جاذب اضافه شده به محلول فلزی مقدار ۰/۱۲۵، ۰/۵، 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 یون های فلزی در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی یون های فلزی در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب میلی لیتر و W وزن جاذب بر حسب گرم است.

برای مدل سازی ایزوترم جذب یون های فلزات نیکل، کادمیم و سرب با NH₂-MCM-41، از مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل جذب ایزوترم لانگمیر مربوط به جذب تک لایه ای است و فرض می کند سطح جاذب دارای مکان های با انرژی مساوی است که هر ملکول جذب شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می شود. 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 یون های فلزی بر حسب میلی گرم در لیتر، q_e مقدار یون های جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم، q_m بیشینه ظرفیت جذب یون های فلزی بر حسب میلی گرم بر گرم و b ثابت تعادلی جذب لانگمیر بر حسب میلی گرم بر میلی گرم است. ایزوترم جذب چندلایه برای سطوح ناهمگن توسط معادله ایزوترم فروندلیچ به صورت رابطه ۳ بیان می شود [۱۷]

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

که در این رابطه

C_e غلظت تعادلی یون های فلزی بر حسب میلی گرم در لیتر، q_e مقدار یون های جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم، K_f و n ثابت های فروندلیچ و به ترتیب شاخص های ظرفیت و شدت جذب هستند.

¹ Calcination

² Ho et al.

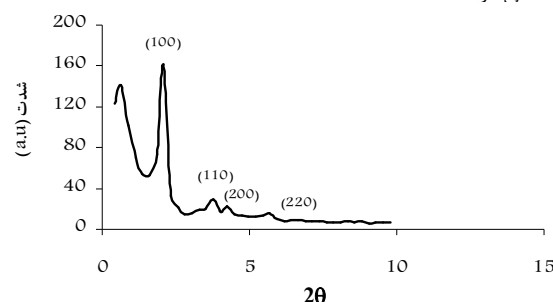
³ Micromeretic

⁴ Philips

۳- نتایج و بحث

۱-۳ الگوی XRD

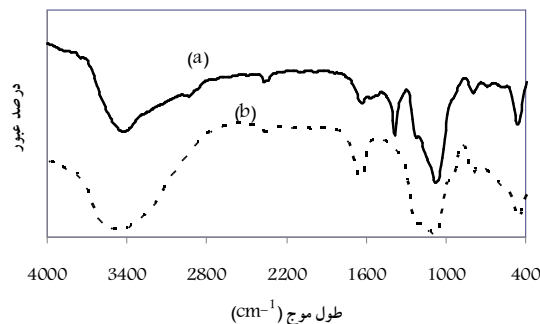
طیف XRD برای $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوهای پراش پرتو X نمونه مورد نظر پیک با شدت بالا و شارپ در $2\theta = 2/09$ را نشان می‌دهد که در کنار آن سه پیک با شدت پایین به ترتیب در 2θ معادل $3/77$ ، $4/25$ و $5/69$ مشاهده می‌شوند. ظهور این پیک‌ها در ناحیه زوایای 2θ پایین، مؤید 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 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$

۲-۳ طیف FTIR

در طیف FTIR نمونه MCM-41 ، باند پهن و گسترده در ناحیه $3765\text{--}3055\text{ cm}^{-1}$ مربوط به واکنش ساختار گروه‌های Si-OH با ملکول‌های آب جذب شده و مکان‌های تخریب شده است. برای ارتعاشات Si-O-Si در ناحیه 1095 cm^{-1} کشش غیر متقارن، در ناحیه 814 cm^{-1} کشش متقارن و در ناحیه 460 cm^{-1} ارتعاشات خمشی دیده می‌شود. طیف FTIR نمونه $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- طیف FTIR (a) MCM-41 و (b) نانوحفره $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$

باند‌های پهن مشاهده شده در نواحی 1560 cm^{-1} و 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه N-H است. کشش N-H در ناحیه $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ و کشش C-N در ناحیه $1030\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ با باند پهن گروه سیلانول و ارتعاشات Si-O-Si همپوشانی دارد.

۳-۳ مساحت سطح

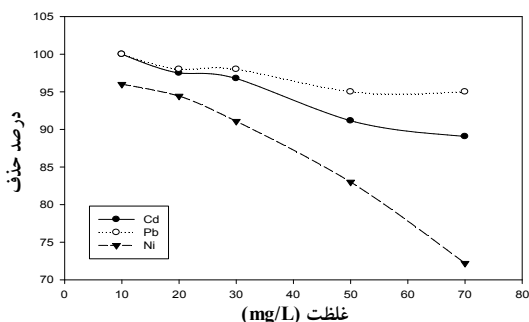
یکی از ویژگی‌های مواد میان حفره، داشتن مساحت سطح زیاد است که اندازه‌گیری مساحت سطح با جذب گاز نیتروژن و محاسبه به روش BET انجام شده است (جدول ۱). همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه اولیه MCM-41 قبل از اصلاح گروه‌های عاملی Si-OH ، دارای مساحت سطح بسیار بالایی است و به ازای هر گرم از نمونه، مساحتی برابر با $966\text{ m}^2/\text{g}$ دارد. اندازه سلول واحد شش گوشه‌ای برابر $42/019$ 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 $3/8$ نانومتر محاسبه شده است.

جدول ۱- پارامترهای مربوط به نمونه MCM-41

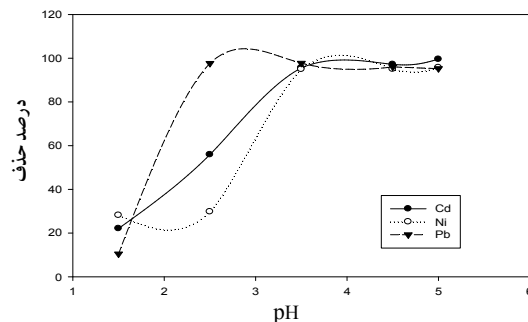
نمونه	میانگین قطر منافذ (nm)	مساحت سطح (m^2/g)	اندازه سلول واحد ($\text{\AA}$)
MCM-41	$3/8$	966	$42/019$

۴-۳ 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 $1/5$ تا 5 درصد حذف یون‌های مذکور افزایش یافت به طوری که در pH برابر $1/5$ کمترین میزان جذب و در pH برابر 5 بیشترین میزان جذب به دست آمد. به علاوه مقدار ظرفیت جذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ با افزایش pH محلول افزایش یافت. بیشترین ظرفیت جذب یون‌های کادمیم و نیکل در pH برابر 5 و در مورد یون سرب در pH برابر $3/5$ به دست آمد. علت را می‌توان به این صورت توضیح داد که در pH پایین، گروه‌های آمین موجود در سطح $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 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 NH₂-MCM-41 (pH=۵ و مقدار جاذب ۵ میلی‌گرم در لیتر)



شکل ۳- تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب یون‌های فلزات کادمیم، نیکل و سرب با جاذب NH₂-MCM-41 (غلظت فلز ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۵ و مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر)

۹۳ درصد از کادمیم از محلول در این بود. شکل ۵، تأثیر مقدار NH₂-MCM-41 بر میزان و 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 به‌طوری 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 NH₂-MCM-41 دارای سرعت بالایی است به‌طوری 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

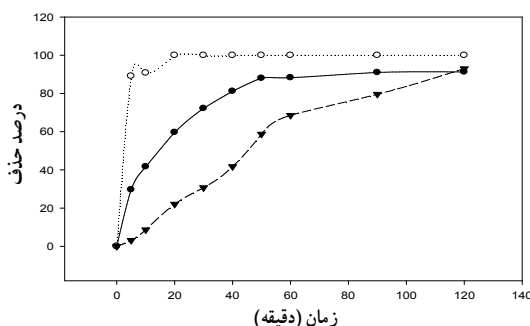
مکان‌های فعال برای کیت نمودن یون‌های فلزات کاهش می‌یابد. به همین دلیل در pH های پایین میزان جذب یون‌های فلزات کم می‌شود [۱۳].

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

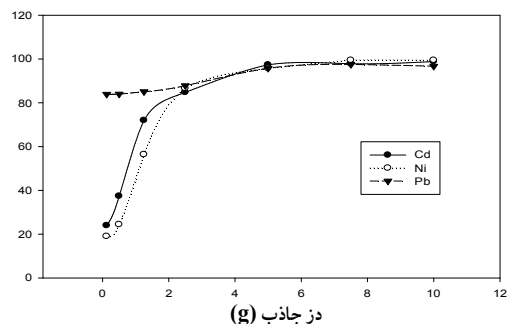
ظرفیت جذب NH₂-MCM-41 در غلظت اولیه یون‌های فلزی در محدوده ۷۰ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی شد و نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. اگر چه با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی میزان جذب این یون‌ها کاهش می‌یابد، اما ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، تعداد یون‌های در حال رقابت 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 NH₂-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 NH₂-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 NH₂-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



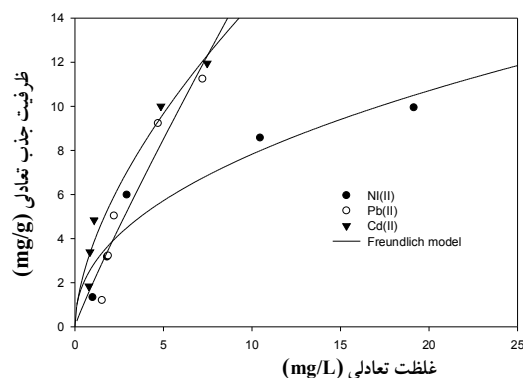
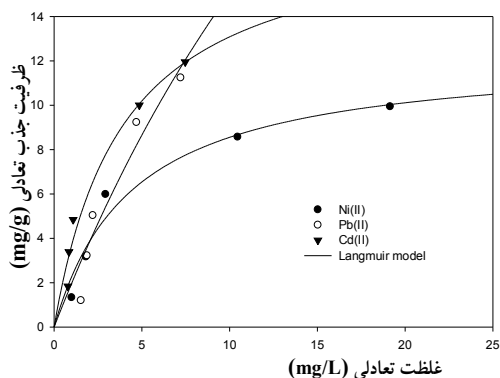
شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب بر جذب یون‌های فلزات کادمیم، نیکل و سرب به وسیله جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ (غلظت فلز ۵۰ میلی گرم در لیتر و $\text{pH}=5$)

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

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، برکارایی 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	۰/۹۵۸۸	کادمیم (II)
۱۲/۳۶	۰/۲۲۴۵	۰/۹۵۶۹	۲/۷۵۹	۲/۲۰۹	۰/۹۰۰۹	نیکل (II)
۵۷/۷۴	۰/۰۳۵۲	۰/۹۲۸۴	۱/۹۵۸	۱/۰۹۵	۰/۹۱۷۳	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 (mM)	۶/۶	MPY-SBA-15
	۰/۰۲ ± ۰/۲	-	-	۲-مرکاپتوپیریمیدین	۶		۶/۶	MPY-SBA-15 ^a
این	(۵۷/۷۴)	(۱۲/۳۶)	(۱۸/۲۵)	NH ₂ -	۵	۵۰ (mg/L)	۵	NH ₂ -MCM-41 ^c

پژوهش

a مخلوط دوتایی 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

فلزات سرب، کادمیم و نیکل به ترتیب برابر با ۵۷/۷۴، ۱۸/۲۵، ۱۲/۳۶ میلی گرم بر گرم شد. جاذبهای MCM-41 ظرفیت جذبهایی متفاوتی برای یونهای نیکل، کادمیم و سرب ارائه می کنند. جدول ۳، ظرفیت جذب یونهای تحقیق حاضر با جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ و سایر نانوحفره ها را مقایسه می کند. ویژگی های گروه های عاملی پیوندی در سطح جاذب، حضور سایر یون ها در محلول، غلظت اولیه یون اولیه یون فلزی و مقدار جاذب نقش مهمی در بیشینه ظرفیت جذب یون های فلزی ایفا می کند. ظرفیت جذب نیکل، کادمیم و سرب با MCM-41 بسیار کم است در حالی که MCM-41 عامل دار شده با گروه های آمین توانایی جذب بالاتری برای یون های نیکل، کادمیم و سرب نشان می دهد.

حداکثر میزان جذب در pH برابر ۵ برای نیکل، کادمیم و سرب به دست آمد. جذب یون های فلزی دارای سرعت بالایی است. حداکثر ظرفیت جذب مطابق با مدل لانگمیر برای یون های فلزات سرب، کادمیم و نیکل به ترتیب برابر با ۵۷/۷۴، ۱۸/۲۵، ۱۲/۳۶ میلی گرم بر گرم تعیین شد. به طور کلی یافته های این تحقیق نشان می دهد که جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ برای حذف برخی یون های فلزی مانند نیکل، کادمیم و سرب از پساب کارخانه ها و واحدهای تولیدی، انتخاب مناسبی است. به علاوه این جاذب پس از عملیات جذب می تواند 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 می دانند که مراتب تشکر و قدردانی را از خانم مهندس حقدوست (تکنسین آزمایشگاه محیط زیست دانشکده منابع طبیعی)، خانم مهندس مائده گله دار، دانشگاه تربیت مدرس و وزارت علوم تحقیقات و فناوری به دلیل حمایت های مالی و علمی به عمل آورند.

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان می دهد که MCM-41 اصلاح شده با آمین یعنی $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و داشتن گروه های عاملی آمینی، جاذبی مؤثر و کارا برای حذف یون های فلزات سنگین کادمیم، نیکل و سرب از پساب است. متغیرهایی از جمله غلظت اولیه یون های فلزی، زمان تماس، pH اولیه و مقدار جاذب بر حذف یون های 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 Cd^{2+} and Ni^{2+} 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 Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} 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., Stănescu, 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.