

اصلاح جاذب میان-حفره سیلیکاته MCM-48 و کاربرد آن در حذف یون‌های فلزی سرب و کادمیم

هادی وطن دوست^۱، حبیب‌اله یونسی^۲، زهرا مهربان^۳، آوا حیدری^۴

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

۲- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

(نویسنده مسئول) ۴۴۵۵۳۱۰۱ (۰۱۱) hunesi@modares.ac.ir

۳- عضو هیئت علمی سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی، تهران

۴- هیئت علمی گروه محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه فردوسی مشهد

(دریافت ۹۴/۷/۲۴ پذیرش ۹۴/۱۲/۱۳)

Vatandoust, H., Younesi, H., Mehraban, Z. & Heidari, A., 2017, "Modification of MCM-48 mesoporous silica for the removal of lead and cadmium metal ions from aqueous solutions", *Journal of Water and Wastewater* Vol. 28 No. 2 (108), 37-46. (In Persian)

چکیده

استفاده از جاذب‌های سیلیکاته میان-حفره به دلیل کارایی بالا برای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد توجه واقع شده است. MCM-48 یک جاذب سیلیکاته میان-حفره است که با اصلاح سطح آن به وسیله گروه‌های عاملی، می‌توان ظرفیت جذب فلزات سنگین را بهبود بخشید. در این مطالعه با عامل‌دار کردن میان-حفره MCM-48 با گروه عاملی آمین و سنتز NH₂-NH-NH-MCM-48، حذف یون‌های فلزی سرب و کادمیم از محلول‌های آبی بررسی شد. مشخصات جاذب سنتز شده با پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی پیمایشی آنالیز شد. بررسی جذب در مقدار جاذب از ۱/۲۵ تا ۱۰ گرم در لیتر، pH اولیه محلول از ۲ تا ۶ و غلظت اولیه محلول ۵ تا ۶۰ میلی‌گرم در لیتر انجام گرفت. داده‌های آزمایش با استفاده از همدمای لانگمیر و فروندلیچ و با آنالیز رگرسیون غیر خطی، تجزیه و تحلیل شد. طبق پارامترهای همدمای لانگمیر، حداکثر ظرفیت جذب NH₂-NH-NH-MCM-48 برای هر دو یون فلزی کادمیم و سرب نسبت به MCM-48 بالاتر بود و برای یون‌های فلزی کادمیم و سرب به ترتیب ۸۲/۷ و ۱۱۹/۲۴ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. نتایج نشان داد که با اصلاح MCM-48 با گروه عاملی آمین و تهیه NH₂-NH-NH-MCM-48 می‌توان ظرفیت جذب آن را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشید و به‌عنوان یک جاذب مؤثر در حذف یون‌های فلزی سرب و کادمیم از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار داد.

واژه‌های کلیدی: کادمیم، سرب، فلز سنگین، جاذب، MCM-48

۱- مقدمه

بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (Chen et al. 2008). منابع بالقوه یون‌های فلزات سنگین، فاضلاب‌های صنعتی ناشی از کارخانه‌های کود شیمیایی، رنگ‌سازی، عملیات معدن‌کاری، آبکاری، رنگ‌کاری فلزات، صنایع باتری‌سازی، نیروگاه‌ها و ساختن تجهیزات الکتریکی می‌باشند (Molinari, Poerio & Argurio 2008). این فلزات باعث اثرات سمی قابل ملاحظه روی محیط دریافت‌کننده می‌شوند. مس، روی، سرب، کروم، کادمیم، کبالت، نیکل و جیوه دارای بیشترین فراوانی، از فلزات سنگین در فاضلاب کارخانه‌ها هستند (Yunus Pamukoglu & Kargi 2006). به‌طور کلی ویژگی‌های سمیت فلزات سنگین به شرح زیر است:

- ۱- سمیت آنها تا مدت‌های طولانی در محیط باقی می‌ماند.
- ۲- بعضی از فلزات سنگین می‌توانند در محیط از گونه‌ای با سمیت

آلودگی یک محیط آبی باعث تغییرات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک می‌شود که کیفیت آب را برای مصرف انسان نامناسب می‌سازد. از بین آلاینده‌های مختلف، فلزات سنگین به‌علت سمیت بالا، برای ارگانیسم‌های مختلف حتی در غلظت‌های کم مورد توجه قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر، آلودگی صنعتی ناشی از یون‌های فلزات سنگین، مشکل جدی زیست محیطی در سراسر جهان بوده است. فلزات سنگین اثرات مضر بر ارگانیسم‌های موجود در آب می‌گذارند. این آلودگی‌ها وارد زنجیره غذایی شده و در نهایت بر سلامتی انسان و محیط زیست اثر می‌گذارند (Sari et al. 2008). یون‌های فلزات سنگین به‌دلیل سمی بودن، رهاسازی مداوم در محیط زیست و تأثیرات بدی که بر آب‌های دریافت‌کننده داشته‌اند،

کمتر به فرم گونه‌هایی با سمیت بالاتر در آیند، که جیوه نمونه‌ای از آنهاست.

۳- تجمع زیستی^۱ و افزایش زیستی^۲ فلزات سنگین در زنجیره‌های غذایی می‌تواند به فعالیت‌های طبیعی فیزیکی صدمه وارد کند و در نهایت حیات انسانی را در معرض خطر قرار می‌دهند.

۴- فلزات تنها می‌توانند در ظرفیت شیمیایی و گونه، تبدیل و تعویض شوند، اما نمی‌توانند کاهش یابند و کم شوند حتی با روش‌های بیولوژیک (Wang & Chen 2006).

روش‌های تصفیه متنوعی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها بر اساس غلظت آنها توسعه یافته است. از جمله آنها می‌توان به روش‌های ته‌نشینی هیدروکسیدهای فلزی و فیلتراسیون در غلظت‌های زیاد این آلاینده‌ها و به روش‌های تبادل یونی با استفاده از زئولیت، رس‌ها یا رزین‌های یونی در غلظت‌های کم این آلاینده‌ها اشاره نمود. روش‌های الکتروشیمیایی^۳، زیستی^۴ (باکتری‌ها و میکروجلبک‌ها)، کربن فعال و آلومینیم نیز روش‌های دیگری برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها می‌باشند. این مواد برای حذف یون‌های فلزات سنگین کارایی خوبی دارند اما انتخاب‌پذیری آنها کم است (Algarra et al. 2005). همچنین مواد معدنی به دلیل کارایی بالای حذف، هزینه کم و تنوع خواص مورد توجه قرار گرفته‌اند. تعدادی از جاذب‌های سطحی معدنی مانند نمک‌های آلومینیوم، اکسید آلومینیم، اکسید آهن، زئولیت، رس و مواد ریز حفره^۵ برای حذف یون‌های فلزات سنگین استفاده شده‌اند (Tain et al. 2009). در این بین، سیلیکاهای میان-حفره به دلیل مساحت سطح زیاد، شکل و اندازه مشخص حفره‌ها، به‌عنوان جاذبی مؤثر برای فاضلاب معرفی شده‌اند (Mureseanu et al. 2008). سیلیکاهای میان-حفره^۶ متعددی با لیگاندهای مختلف عامل‌دار شده و جهت حذف یون‌های فلزات سنگین به کار رفته‌اند. آنها به‌صورت تک عاملی (گروه‌های مرکاپتوپروپیل و آمینوپروپیل) و دو عاملی (حضور همزمان مرکاپتوپروپیل و آمینوپروپیل) برای حذف یون‌های فلزات از آب بررسی شده است (Bibby & Mercier 2002). یون‌های کادمیم و سرب از آلاینده‌های خطرناک پساب‌های صنعتی می‌باشند که باید قبل از تخلیه در محیط زیست از پساب حذف شوند. جاذب‌های آمینی به‌خاطر کاربردشان در حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی در نتیجه ویژگی‌های کی‌لیت شدن شدید گروه‌های عاملی

آمینی با یون‌های فلزات سنگین به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (Choi & Jang 2008). مشتقات آمینی با ترکیب لیگاندهای مونوآمین، دی آمین و تری آمین به خانواده‌های مختلف سیلیکاهای میان-حفره ایجاد شده‌اند. این ترکیب به دو روش سنتز مستقیم و سنتز پیوندی تکمیلی انجام گرفته است (Lam, Yeung & Mc Kay 2006). در زمینه استفاده از میان-حفره MCM-48 و عامل‌دار کردن آن نیز تحقیقاتی صورت گرفته است. در پژوهشی با عامل‌دار کردن MCM-48 و سنتز Si-MCM-48، جذب یون‌های فلزی کادمیم، کبالت، مس و سرب از محلول یون‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفته و در آن یون‌های فلزی سرب و مس جذب بهتری نسبت به یون‌های فلزی کادمیم و کبالت نشان داده‌اند (Benhamou et al. 2009). از MCM-48 عامل‌دار شده با گروه عاملی آمونیم به‌عنوان جاذب آنیون‌های نیترات و فسفات استفاده کردند. با افزایش میزان جاذب و افزایش غلظت آنیون‌ها، ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا کرد (Saad, Belkacemi & Hamoudi 2007). همچنین با استفاده از جاذب‌های میان-حفره MCM-48 و MCM-41 اصلاح شده توسط گروه عاملی آمین، جذب Au(III) و Pd(II) مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته که طی این تحقیق، ظرفیت جذب Au(III) توسط این جاذب بالاتر از ۲۸۵ میلی‌گرم بر گرم و ظرفیت جذب Pd(II) بیشتر از ۱۴۵ میلی‌گرم بر گرم برای دو جاذب اعلام شده است (Ebrahimzadeh et al. 2010).

در این پژوهش تلاش شد با بکارگیری یک نوع جاذب میان-حفره سیلیکاته به نام MCM-48 که دارای مساحت سطح بالایی است و با اصلاح گروه عاملی سطحی توسط گروه آمین و ایجاد گونه اصلاح شده NH₂-NH-NH-MCM-48 به ظرفیت جذب بالاتری برای جذب یون‌های فلزات کادمیم و سرب دست یافت. همچنین تأثیر متغیرهای زمان تماس، مقدار جاذب، pH و غلظت یون فلزی بر جذب یون‌های فلزی ذکر شده بررسی شد. برای حذف تأثیر سایر عوامل مؤثر بر مقدار جذب، آزمایش‌های جذب به جای محیط طبیعی، بر روی محلول‌های آبی دست ساخت به‌صورت کنترل شده انجام شد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد آزمایش

هگزاستیل تری متیل آمونیوم برماید^۷، نرمال هگزان^۸، نمک نیترات کادمیم Cd(NO₃)₂.4H₂O و نیترات سرب Pb(NO₃)₂ و اسید

¹ Bioaccumulation

² Bioaugmentation

³ Electro-winning

⁴ Bioremedial

⁵ Miroporous

⁶ Mesoporous

⁷ CTAB

⁸ n-Hexane

تولون شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک شد. سپس نمونه برای انجام آزمایش‌های بعدی در دمای اتاق نگهداری شد.

۲-۴- ابزار شناسایی

شکل شناسی و اندازه ترکیبات میان-حفره سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷ مدل فیلیپس XL30^۸ ارزیابی شد. مساحت سطح نمونه‌ها به روش BET، با استفاده از اطلاعات جذب سطحی با معادله BET محاسبه شد. روش BET بر مبنای مدلی است که فرض می‌کند چند لایه از ملکول‌های گاز بر روی سطح جذب شده‌اند. سپس سطح ویژه از میزان جذب مولکول‌ها در لایه اول به دست آمد. فضای اشغال شده با ملکول جذب شده در تعداد ملکول‌ها ضرب شد و به این ترتیب میزان سطح جامد محاسبه شد.

۲-۵- تهیه محلول‌های یون‌های فلزی

برای تهیه محلول یون‌های فلزی ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر فلزات سنگین مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها از محلول تیترازول آماده حاوی نمک‌های نیترات این فلزات استفاده شد. از این محلول برای ساخت غلظت‌های پایین‌تر در آزمایش‌های بعدی استفاده شد.

۲-۶- آزمایش‌های جذب سطحی

در یک سیستم ناپیوسته جذب یون‌های فلزی کادمیم و سرب توسط دو جاذب MCM-48 و NH₂-NH-NH-MCM-48 مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مقدار جاذب، غلظت اولیه یون‌های فلزی، زمان تماس و pH مورد بررسی واقع شد. اثر پارامترهای ذکر شده با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترها و تغییر دادن یکی از آنها مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مقدار مناسب جاذب و pH مناسب بعد از رسیدن سیستم به تعادل مشخص شد. سپس با استفاده از این دو متغیر، متغیر سوم، یعنی غلظت مناسب از مخلوط یون‌های فلزی تعیین شد. آزمایش‌ها در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری هر کدام شامل ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلزی با غلظت‌های مختلف از یون‌های کادمیم و سرب به‌طور جدا، در سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه و در دمای محیط انجام شد. نمونه‌ها در فواصل زمانی معین برداشته شد و با سانتریفیوژ با دور ۱۶۰۰۰ در دقیقه به مدت ۵ دقیقه از محلول حاوی یون‌های فلزی جدا شد و برای اطمینان از جدا شدن ذرات میان-حفره از فیلتر غشایی با اندازه روزه ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد و غلظت باقیمانده یون فلزی کادمیم و سرب، در محلول با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی تعیین شد. اثر

کلریدریک ۳۷ درصد از شرکت مرک^۱ آلمان خریداری شد. سدیم هیدروکسید، تترا اتیل ارتوسیلیکات^۲ ۹۸ درصد و NI-۳-تری^۳ متوکسی سیلیل پروپیل دی اتیلن تری آمین^۴ از شرکت سیگما آلدریج^۴ خریداری شد. تنظیم pH در طی مراحل آزمایش با هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و با pH متر مدل سایبراسکن^۵ مالزی انجام گرفت.

۲-۲- سنتز میان-حفره MCM-48

MCM-48 بر طبق روش وانگ و همکاران تهیه شد (Wang et al. 2006). به این منظور ۱۰ میلی لیتر از تترا اتیل ارتوسیلیکات به ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه^۶ افزوده شد و به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۳۵ درجه سلسیوس هم خورد. سپس ۰/۶ گرم از سدیم هیدروکسید، به مخلوط افزوده شد. بعد از اینکه مخلوط به مدت یک ساعت دیگر در همان دمای ۳۵ درجه سلسیوس هم خورد، در حال هم خوردن، مقدار ۱۰/۶۱ گرم از هگزاستیل تری متیل آمونیم بر مایه به آن افزوده شد و به مدت یک ساعت دیگر در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس هم خورد. سپس محلول به یک بطری پلاستیکی از جنس پلی پروپیلن منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در آونی با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. در نهایت مخلوط، پس از سرد شدن در دمای محیط، توسط صافی معمولی ۰/۴۵ میلی‌متری، فیلتر شده و ماده جامد حاصل، چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد. سپس نمونه سنتز شده بعد از خشک شدن در دمای محیط، به مدت ۶ ساعت در دمای ۵ درجه سلسیوس کلسینه شد، به طوری که شیب افزایشی دمای کوره، ملایم و ۲ درجه سلسیوس در دقیقه بود.

۲-۳- سنتز میان-حفره NH₂-NH-NH-MCM-48

عامل دار کردن MCM-48 و تهیه NH₂-NH-NH-MCM-48 به روش پیوندی تکمیلی، طبق روش یوکوی و همکاران صورت گرفت (Yokoi, Yashitake & Tatsumi 2004). به این منظور ۰/۵ گرم از پودر MCM-48 سنتز شده، در ۱۰۰ میلی لیتر تولون ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم خورد. سپس یک میلی لیتر از NI-۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل دی اتیلن تری آمین به مخلوط افزوده شد. مخلوط به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، رفلاکس شد. بعد از خنک شدن تا دمای اتاق، فیلتر شده و چندین مرتبه با

¹ Merck

² TEOS

³ NI-3-Trimethoxysilyl-propyl-diethylenetriamine

⁴ Sigma-Aldrich Co.

⁵ Cyberscan

⁶ Deionized Water

⁷ Scanning Electron Microscopy (SEM)

⁸ SEM, Phillips XL30, Holland

بررسی قرار گرفت. مدل لانگمیر پیشنهاد می‌کند که جذب^۱ بر یک سطح همگن^۲ توسط جذب تک لایه بدون برهمکنش مولکول‌های جذب شده اتفاق می‌افتد (Chen et al. 2008). معادله لانگمیر در رابطه ۲ بیان می‌شود

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

که در آن

C_e غلظت تعادلی یون فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار جذب تعادلی فلز بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بیشینه ظرفیت جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم بر گرم و K_L ثابت لانگمیر است که انرژی جذب سطحی و میل ترکیبی مکان‌های اتصال را نشان می‌دهد (Rozada et al. 2007; Heidari, Younesi & Mehraban 2009) مدل فروندلیچ جذب در سیستم ناهمگن را توصیف می‌کند. این مدل طبق رابطه ۳ بیان می‌شود

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

که در این رابطه

q_e مقدار یون‌های جذب شده تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، K_F ثابت فروندلیچ بر حسب میلی‌گرم بر گرم و تعیین‌کننده ظرفیت جاذب و n توان فروندلیچ است که سختی یا شدت جاذب را بیان می‌کند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی

شکل ۱ تصاویر SEM ذرات میان- حفره MCM-48 را نشان می‌دهد. این تصاویر نشان‌دهنده شکل شناسی^۳ کلی ذرات است. شکل کروی ذرات MCM-48 در این تصویر به وضوح قابل مشاهده است. از آنجایی که این تصاویر پس از عملیات تکلیس گرفته شده‌اند، نشان‌دهنده پایداری ساختار و حفظ شکل شناسی این ذرات طی عملیات تکلیس می‌باشند. همچنین، با توجه به مقیاس تصاویر، در شکل ۱-A ذرات MCM-48 تهیه شده اندازه‌ای بسیار کوچک‌تر از ۱ میکرومتر را نشان می‌دهند و در شکل ۱-B این

پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت و مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفت. اثر pHهای مختلف در محدوده ۲ تا ۶ مورد بررسی قرار گرفت. مدت زمان تماس بر حسب دقیقه ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ انتخاب شد. غلظت یون‌های فلزات بر حسب میلی‌گرم در لیتر در محدوده ۵ تا ۱۲۰ و مقدار گرم جاذب اضافه شده به محلول فلزی مقدار ۰/۱۲۵، ۰/۵، ۱/۲۵، ۰/۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ انتخاب شدند. در نهایت از دستگاه جذب اتمی شرکت فیلیپس مدل PU9400 برای اندازه‌گیری غلظت در محلول‌های آبی با روش شعله جذبی استفاده شد. در ابتدا غلظت‌های مربوط به محلول‌های استاندارد، برای رسم منحنی کالیبراسیون به دستگاه داده شد. با توجه به دستور دستگاه ابتدا نمونه شاهد (آب یون زدایی شده) که رقیق سازی نمونه‌ها هم با آن انجام شده به وسیله دستگاه مکش شد و مقدار جذب به دست آمده برای آن در محدوده ۰/۰۲ ± دقت مناسبی برای میزان فلز را در نمونه‌ها نشان داد. پس از نمونه شاهد، استانداردها از رقیق به غلیظ مکش شدند و با توجه به غلظت داده شده به دستگاه، مقدار جذب فلز خوانده شد. نمونه‌های هر آزمایش، بعد از رسم منحنی کالیبراسیون به دستگاه داده شدند و پس از مکش، میزان غلظت و مقدار جذب نمونه توسط دستگاه به دست آمد. برای بررسی خطای دستگاه، در فواصل و پایان خواندن داده‌های هر سری آزمایش، یک استاندارد به دستگاه داده می‌شد تا با توجه به غلظت مشخص استاندارد و مقایسه آن با غلظت به دست آمده توسط دستگاه، میزان خطای دستگاه و صحت داده‌ها ارزیابی شود. در صورت تفاوت زیاد دو عدد (بیشتر از ۶٪)، منحنی کالیبراسیون جدیدی رسم می‌شد.

۲-۷- آنالیز اولیه داده‌ها در نرم افزار

برای محاسبه ظرفیت جذب تعادلی جاذب از رابطه ۱ استفاده شد

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در این رابطه

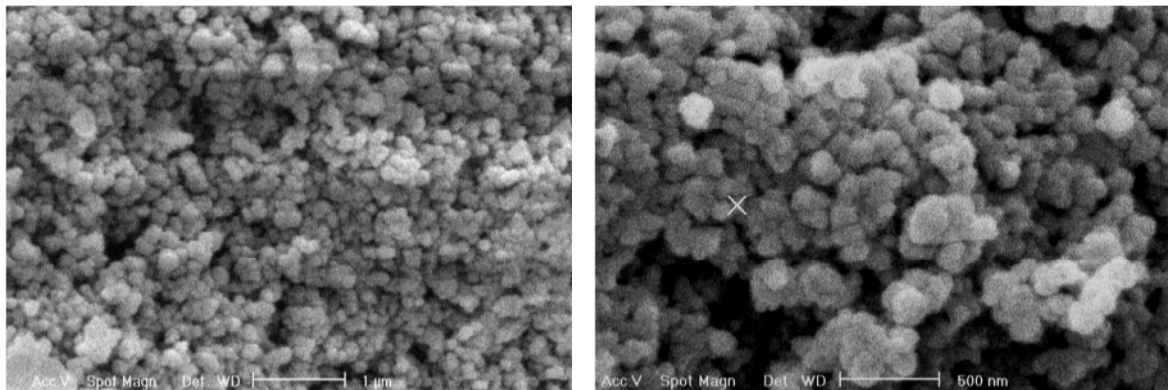
q مقدار یون فلزی جذب شده به وسیله جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه یون فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی یون فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب میلی لیتر و m وزن جاذب بر حسب گرم است.

عملکرد جذب و توانایی جاذب برای جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی با مدل‌های همدمای لانگمیر و فروندلیچ مورد

¹ Uptake

² Homogeneous

³ Morphology



(A) (B)
Fig. 1. SEM image of MCM-48 mesoporous particles
 شکل ۱- تصویر SEM از ذرات میان- حفره MCM-48

محاسبه به روش BET^۱ تعیین شده است. شکل ۳ منحنی جذب واجذب نیتروژن برای دو جاذب را نشان می‌دهد. نمودار ایزوترم نمونه MCM-48 مطابق با تقسیم‌بندی آیوپاک^۲ از تیپ IV است که نشان می‌دهد نمونه میان- حفره است در حالی که برای نمونه اصلاح شده NH₂-NH-NH-MCM-48 از تیپ I است که مؤید میکرو حفره بودن آن است. جدول ۱ مساحت سطح ویژه به روش BET، مقدار حجم کلی منافذ و میانگین قطر منافذ را نشان می‌دهد. نمونه میان- حفره MCM-48 دارای مساحت سطح بالایی است و به ازای هر گرم از نمونه مساحتی برابر با ۱۰۶۲ متر مربع محاسبه شده است (جدول ۱). اطلاعات جدول مؤید تشکیل میان- حفره با اندازه منافذ به نسبت کوچک است. 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 فعال برای جذب یون‌های فلزات واسطه است.

۳-۴- تأثیر مقدار جاذب بر روی میزان جذب یون‌های فلزی مقدار جاذب، پارامتر مهمی است که تعیین کننده میزان جذب سطحی جاذب برای غلظت اولیه مشخص است. تأثیر مقدار جاذب‌های MCM-48 و NH₂-NH-NH-MCM-48، در مقادیر ۱۰، ۷/۵، ۵، ۲/۵، ۱/۲۵، ۰/۵، ۰/۱۲۵ گرم در لیتر، بر میزان جذب یون‌های کادمیم و سرب بررسی شد. شکل‌های ۴-A و ۴-B تأثیر مقدار جاذب، بر جذب سطحی یون‌های فلزی کادمیم و سرب توسط جاذب‌های ذکر شده را در pH برابر ۶، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر را نشان می‌دهد. شکل ۴-الف نشان می‌دهد با افزایش مقدار جاذب، میزان حذف کادمیم از محلول افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب، به دلیل

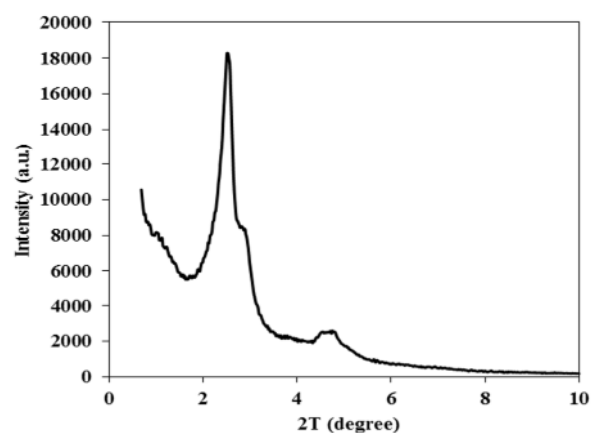


Fig. 2. XRD pattern of mesoporous MCM-48
 شکل ۲- الگوی XRD میان- حفره MCM-48

ذرات حتی اندازه‌های بسیار کوچک‌تر از ۵۰۰ نانومتر را نشان می‌دهند.

۲-۳- الگوی XRD میان- حفره سنتز شده

الگوی XRD نمونه میان- حفره سنتز شده MCM-48 در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی پراش تابش X نمونه مورد نظر پیکی تیز با شدت بالا در زوایای تقریباً پایین ($2\theta = 3/20^\circ - 3/55^\circ$) را نشان می‌دهد. به جز این پیک شدید، چند پیک ضعیف دیگر در زوایای بالا ($2\theta = 4^\circ - 8^\circ$) وجود دارد که مؤید تشکیل حفرات با ساختار شش‌گوشه با مرتبه نظم بالا است.

۳-۳- آنالیز BET

یکی از ویژگی‌های مواد میان- حفره، داشتن مساحت سطح بالا است. اندازه‌گیری مساحت سطح به وسیله جذب گاز نیتروژن و

¹ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

² IUPAC

گرم در لیتر از MCM-48 و $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-48}$ می‌تواند به ترتیب ۳۴ و ۸۸/۵ درصد از یون فلزی سرب را از محلول آبی حذف کند. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، میزان درصد حذف یون‌های فلزی کادمیم و سرب افزایش می‌یابد. که این امر به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد مکان‌های اتصال جاذب برای جذب یون‌های فلزی نیز افزایش می‌یابد. با مقایسه میزان جذب یون‌های فلزی توسط دو جاذب مشخص است که میزان جذب توسط میان- حفره اصلاح شده $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-48}$ به‌طور چشمگیری بالاتر از میان- حفره MCM-48 است. بالاتر بودن میزان جذب سطحی کادمیم و سرب در مورد جاذب $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-48}$ ناشی از گروه‌های آمین واقع در سطح آن است که با یون فلزی به‌دلیل کمپلکس شدن واکنش داده و نقش بسیار مهمی در حذف آن از محلول آبی دارد (Lam, Yeung & Mc Kay 2007).

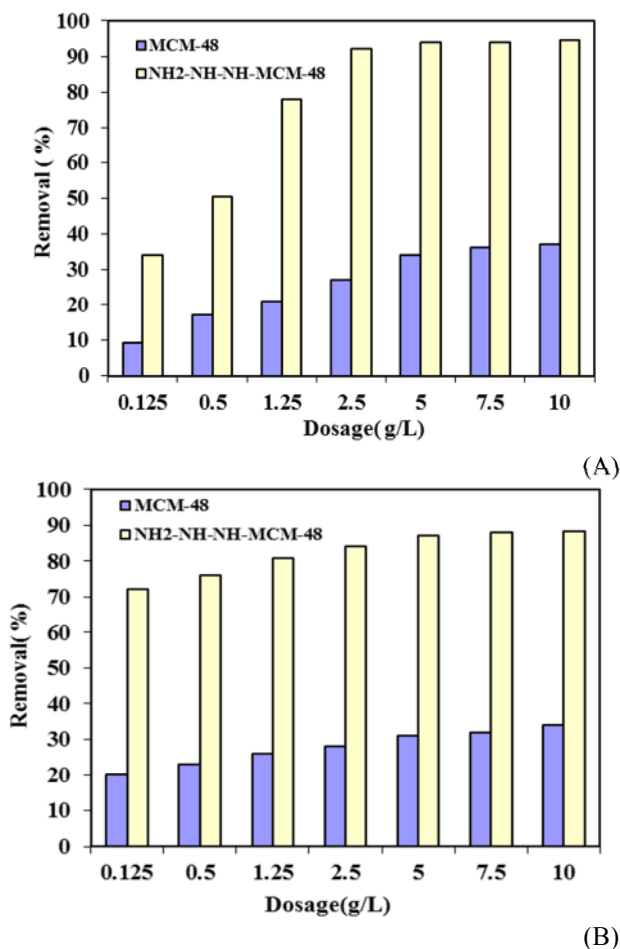


Fig. 4. Effects of sorbent quantity on absorption of A) Cd and B) Pb

شکل ۴- تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب الف- کادمیم و ب- سرب

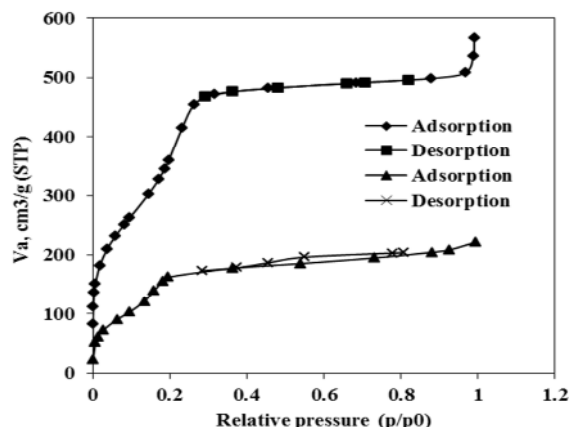


Fig. 3. Adsorption/desorption curves of Nitrogen MCM-48 and $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-48}$

شکل ۳- منحنی جذب و اجذب نیتروژن MCM-48 و $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-48}$

Table 1. BET parameters of the synthesized MCM-48

جدول ۱- پارامترهای BET مربوط به MCM-48 سنتز شده

| Mesoporous | Specific surface area (m^2/g) | Total volume of pores (cm^3/g) | Mean diameter of pores (nm) |
|------------|---|--|-----------------------------|
| MCM-48 | 1062 | 1.743 | 6.5666 |

افزایش تعداد مکان‌های فعال برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزات میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. برای $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-48}$ کمترین میزان حذف کادمیم در مقدار جاذب ۰/۱۲۵ گرم در لیتر و برابر ۳۴ درصد به‌دست آمد و بیشترین میزان حذف کادمیم برای همین جاذب در مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر به‌دست آمد که برابر ۹۵ درصد بود. نتایج نشان دادند که مقدار ۱۰ گرم در لیتر از $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-48}$ و MCM-48 می‌تواند به‌ترتیب ۳۷ و ۹۵ درصد از یون فلزی کادمیم را از محلول آبی حذف کند.

شکل ۴-B نشان می‌دهد با افزایش مقدار جاذب، میزان حذف یون فلزی سرب از محلول افزایش می‌یابد. این افزایش میزان حذف در مورد یون فلزی سرب به اندازه یون فلزی کادمیم نبود و اختلاف میزان حذف سرب، بین مقدار پایین جاذب و مقدار بالای جاذب، بسیار کمتر از یون فلزی کادمیم در شرایط مشابه بود. برای $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-48}$ ، کمترین میزان حذف سرب در مقدار جاذب ۰/۱۲۵ گرم در لیتر بود و ۷۲ درصد به‌دست آمد و بیشترین میزان حذف سرب در مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر به‌دست آمد که برابر ۸۸/۵ درصد بود. به عبارتی، یون فلزی سرب در مقدار کم جاذب، میزان حذف بیشتری نسبت به یون فلزی کادمیم نشان داد و در مقدار بیشتر جاذب، میزان حذف کمتری نسبت به یون فلزی کادمیم در شرایط مشابه، نشان داد. نتایج نشان دادند که مقدار ۱۰

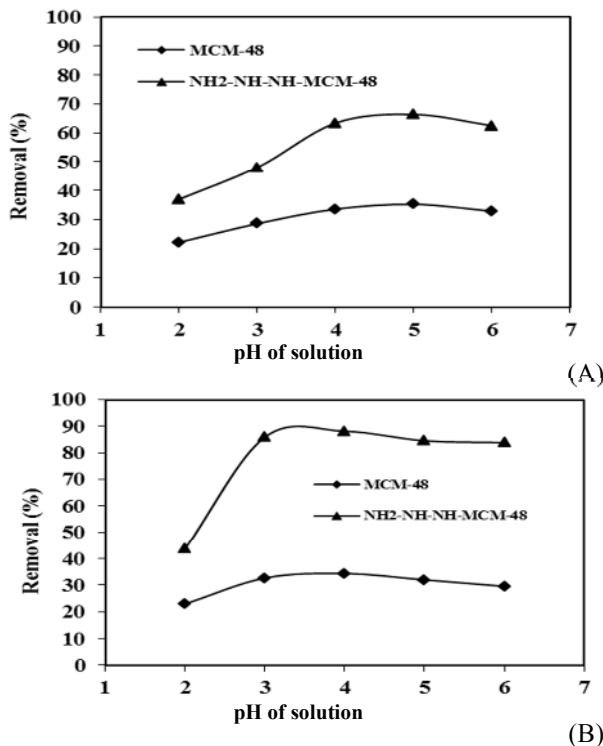


Fig. 5. Effects of pH level on the surface absorption of metallic ions: A) Cd and B) Pb

شکل ۵- تأثیر مقادیر pH بر جذب سطحی یون‌های فلزی الف-کادمیم و ب-سرب

۳-۶- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب یون‌های فلزی

زمان تماس یک فاکتور مهم جهت استفاده مناسب از یک جاذب در زمینه‌های کاربردی بوده و بیانگر سرعت جذب در بین پارامترهای مناسب است (Sari & Tuzen 2009). نتایج نشان داد که جذب کادمیم و سرب با این جاذب‌ها به‌ویژه NH₂-NH-NH-MCM-48 دارای سرعت بالایی است. برای هر دو جاذب زمان رسیدن به جذب تعادلی کم بود که این ویژگی را می‌توان به بالا بودن مساحت سطح ذرات میان حفره‌ها نسبت داد. اما در مورد NH₂-NH-NH-MCM-48 بسیار سریع‌تر از MCM-48 بود که این به دلیل گروه عاملی فعال برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزی است، که به سهولت در دسترس یون‌های فلزی قرار می‌گیرد. حداکثر زمان رسیدن به تعادل ۱۲۰ دقیقه اندازه‌گیری شد.

۳-۷- مطالعات تعادلی جذب

به‌منظور پیش‌بینی رفتار جذب کادمیم و سرب در محلول توسط جاذب‌های MCM-48 و NH₂-NH-NH-MCM-48 همدمای لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل لانگمیر برای تعیین مقدار بیشینه ظرفیت جذب به‌کار می‌رود. شکل ۶ نمودارهای همدمای لانگمیر و فروندلیچ برای یون‌های کادمیم و سرب را نشان می‌دهد.

۳-۵- تأثیر pH محلول بر روی میزان جذب یون‌های فلزی pH محلول، فاکتور مهمی است که بر میزان جذب یون فلزی تأثیر می‌گذارد. خصوصیات شیمیایی جاذب و یون فلزی با تغییر pH تغییر می‌کند (Donmez & Aksu 2002). همچنین، pH محلول بر مرتبه یونیزه شدن آلاینده‌های مختلف تأثیر می‌گذارد که در نتیجه منجر به تغییر در سینتیک‌های واکنش و مشخصه‌های تعادلی فرایند جذب سطحی می‌شود (Adams 1985). از مقادیر pH برابر ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ برای جذب یون‌های فلزی کادمیم و سرب، در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰/۵ گرم در لیتر به‌وسیله جاذب‌های MCM-48 و NH₂-NH-NH-MCM-48 استفاده شد. شکل ۵ تأثیر مقدار pH بر جذب سطحی یون‌های فلزی کادمیم و سرب به‌وسیله جاذب‌های میان-حفره را نشان می‌دهد. شکل ۵- A نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۲ تا ۵ میزان حذف یون فلزی کادمیم افزایش یافت و در pH برابر ۶ دوباره کاهش یافت. بیشترین میزان حذف یون فلزی کادمیم در pH برابر ۵ و برابر ۵/۶۶ درصد بود.

نتایج نشان داد که رفتار جذب جاذب برای یون فلزی کادمیم به شدت تحت تأثیر pH محلول می‌باشد. شکل ۵- B نشان می‌دهد که رفتار جذب برای یون فلزی سرب نیز همانند کادمیم به‌شدت تحت تأثیر pH محلول است با این تفاوت که pH بهینه برای جذب یون فلزی سرب برابر ۴ به‌دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که جاذب میان-حفره اصلاح شده NH₂-NH-NH-MCM-48 در تمامی pH های مورد آزمایش میزان جذب یون فلزی بیشتری نسبت به میان-حفره MCM-48 از خود نشان می‌دهد. اما علت پایین بودن کارایی جذب در pH های پایین و افزایش کارایی جذب با بالا رفتن pH به حدود ۴ و ۵ مربوط به این است که در pH های پایین، گروه‌های آمین موجود در سطح جاذب میان-حفره 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، مکان‌های فعال برای کیلیت نمودن یون‌های فلزات کاهش می‌یابد. به همین دلیل در pH های پایین میزان جذب یون‌های فلزات کاهش می‌یابد (Wang et al.).

مطالعات متعددی، تأثیر pH بر جذب یون‌های فلزات سنگین با استفاده از MCM-48 عامل‌دار شده مورد بررسی قرار داده و pH های تقریباً یکسانی را گزارش کردند. با این حال تناقض‌هایی در مطالعات صورت گرفته وجود دارد که ناشی از تفاوت در به‌کارگیری نوع جاذب سطحی، نوع یون فلزی، شرایط محیطی و حضور یون‌های فلزی دیگر در محلول است (Ebrahimzadeh et al. 2010; Anbia & Moradi 2009).

عاملی به کار رفته در اصلاح سطح میان- حفره MCM-48 است (Chen et al. 2011; Anbia & Khoshbooei 2015; Benhamou et al. 2009)

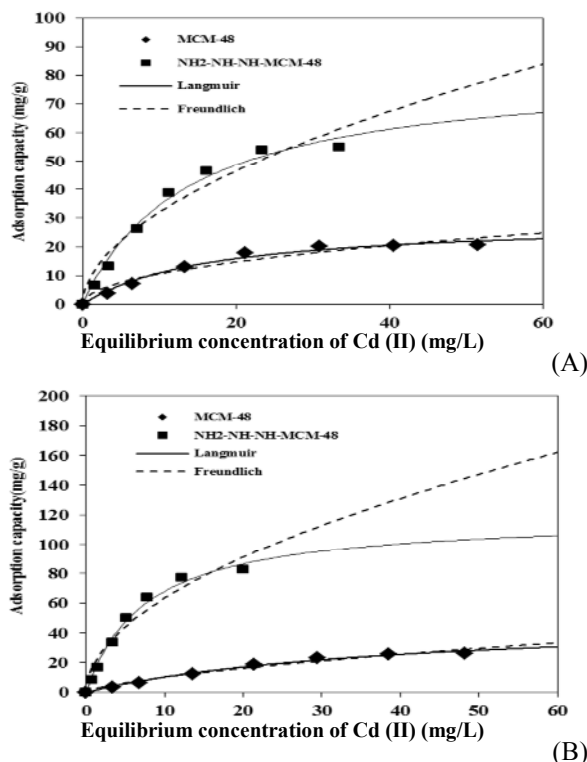


Fig. 6. Langmuir and Freundlich Isothermal models of ion adsorption of A) Cd and B) Pb by the synthesized mesoporous sorbents

شکل ۶- مدل‌های همدمای لانگمیر و فروندلیچ برای جذب یون‌های الف- کادمیم و ب- سرب با جاذب‌های میان- حفره سنتز شده

طبق داده‌های جدول ۲، ضریب تعیین (R^2) مدل همدمای فروندلیچ پایین‌تر از مدل همدمای لانگمیر است. پس مدل همدمای لانگمیر بهتر می‌تواند رفتار جذب کادمیم و سرب را توصیف کند. مطابق با مدل لانگمیر، بیشینه ظرفیت جذب مربوط به میان- حفره $NH_2-NH-NH-MCM-48$ در جذب یون فلزی سرب می‌باشد که برابر با $119/24$ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که ویژگی گروه‌های عاملی پیوندی در سطح جاذب، نقش مهمی در بیشینه ظرفیت جذب یون‌های فلزی بازی می‌کند. همچنین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سرب از جمله بالاتر بودن شعاع یونی، وزن اتمی، الکترونگاتیوی و نرمی آن نسبت به یون کادمیم موجب تمایل زیاد جاذب برای جذب آن می‌باشد. در نتیجه تعیین کننده ظرفیت جذب بالای سرب است (Dong et al. 2007). در کل، بیشینه ظرفیت جذب کادمیم و سرب با MCM-48 کم است در حالی که MCM-48 عامل‌دار شده با گروه آمین توانایی جذب بالاتری برای یون‌های کادمیم و سرب نشان می‌دهد.

جدول ۳ بیشینه ظرفیت جذب لانگمیر یون‌های فلزی سرب و کادمیم با استفاده از چند جاذب سیلیکاته میان- حفره را نشان می‌دهد. محققان مختلفی از MCM-48 عامل‌دار شده برای حذف یون‌های فلزات سنگین استفاده کرده‌اند. همانطور که در جدول ۳ ذکر شده است فقیهیان و نقوی از NN-MCM-48 برای حذف سرب و کادمیم استفاده کرده‌اند و بیشینه جذب را به ترتیب 147 و $93/4$ میلی‌گرم بر گرم به دست آورده‌اند که با تحقیق حاضر همخوانی دارد (Faghihian & Naghari 2014). نتایج تحقیقاتی که در این زمینه انجام شده با تحقیق حاضر همخوانی دارد و اختلافاتی که بین مقادیر بیشینه جذب لانگمیر مشاهده می‌شود، ناشی از نوع گروه

Table 2. Langmuir and Freundlich isothermal constants for the adsorption of cadmium and Pb ions by the sorbents
جدول ۲- ثابت‌های همدمای لانگمیر و فروندلیچ برای جذب یون‌های کادمیم و سرب توسط جاذب‌ها

| Adsorbent | Metal ion | Freundlich | | | Langmuir | | |
|---------------------|-----------|------------|-------|--------|--------------|----------|--------|
| | | K_f | N | R^2 | q_m (mg/g) | b (L/mg) | R^2 |
| MCM-48 | Cd | 3.5 | 2.089 | 0.9426 | 29.13 | 0.0598 | 0.9823 |
| | Pb | 2.247 | 1.517 | 0.973 | 50.39 | 0.0256 | 0.9898 |
| $NH_2-NH-NH-MCM-48$ | Cd | 9.28 | 1.86 | 0.9542 | 82.7 | 0.0711 | 0.9882 |
| | Pb | 19.04 | 1.911 | 0.9524 | 119.24 | 0.1325 | 0.9898 |

Table 3. Comparison of maximum Langmuir adsorption capacity of Cd and Pb metallic ions using different mesoporous silicate sorbents

جدول ۳- مقایسه ماکسیمم ظرفیت جذب لانگمیر یون‌های فلزی سرب و کادمیم با استفاده از چند جاذب سیلیکاته میان- حفره

| Adsorbent | q_{max} (mg/g) | | Ref. |
|---|------------------|---------|----------------------------|
| | Cd (II) | Pb (II) | |
| MCM-48 | 29.13 | 50.39 | This Study |
| $NH_2-NH-NH-MCM-48$ | 82.7 | 119.24 | |
| NN-MCM-48 | 93.4 | 147 | (Faghihian & Naghavi 2014) |
| Ti-MCM-48 | 82.57 | - | (Chen et al. 2011) |
| N-N dimethyldodecylamine grafted MCM-48 | 175.35 | 238.28 | (Benhamou et al. 2009) |
| Melamine grafted magnetic-MCM-48 | 114.08 | 127.24 | (Anbia & Khoshbooei 2015) |

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، مقایسه کارایی حذف آلاینده‌های یون‌های فلزات سنگین کادمیم و سرب از فاضلاب مصنوعی در سیستم ناپیوسته بین جاذب میان-حفره MCM-48 و میان-حفره اصلاح شده $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-48}$ نشان داده شده است. با توجه به سمی بودن یون‌های این فلزات سنگین، جذب سطحی انتخابی با سیلیکاهای میان-حفره عامل دار شده دارای اهمیت زیادی است. نتایج نشان داد که با عامل دار کردن میان-حفره MCM-48 با گروه تری آمین کارایی جذب به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. همچنین پارامترهای مقدار جاذب، pH محلول و زمان تماس در

سیستم ناپیوسته بر فرایند جذب تأثیر دارد.

۵- قدردانی

این تحقیق با پشتیبانی دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند مراتب قدردانی خود را از خانم حقدوست مسئول آزمایشگاه محیط زیست دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به دلیل حمایت‌های علمی و مالی اعلام کنند.

۶- مراجع

- Adams, T.M. 1985, "The effect of pH on the uptake of zinc, copper and nickel from chloride solutions by an uncontaminated sewage sludge", *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 9, 151-161.
- Algarra, M., Jiménez, M.V., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. & Jiménez-Jiménez, J., 2005, "Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41", *Chemosphere*, 59, 779-786.
- Anbia, M. & Khoshbooei, S., 2015, "Functionalized magnetic MCM-48 nanoporous silica by cyanuric chloride for removal of chlorophenol and bromophenol from aqueous media", *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 5, 139-146.
- Anbia, M. & Moradi, S.E., 2009, "Removal of naphthalene from petrochemical wastewater streams using carbon nanoporous adsorbent", *Journal of Applied Surface Science*, 255, 5041-5047.
- Benhamou, A., Baudu, M., Derriche, Z. & Basly, J.P., 2009, "Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48", *Hazardous Materials*, 171, 1001-1008.
- Benhamou, A., Baudu, M., Derriche, Z. & Basly, J.P., 2009, "Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48", *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1001-1008.
- Bibby, A. & Mercier, L. 2002, "Mercury(II) ion adsorption behavior in thiol-functionalized mesoporous silica microspheres", *Journal Chemistry of Material*, 14, 1591-1597.
- Chen, A-H., Liu, S-C., Chen, C-Y. & Chen, C-Y., 2008, "Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin", *Journal of Hazardous Materials*, 154, 184-191.
- Chen, J., Fang, K., Wu, L., Qian, Z. & Chen, J., 2011, "Removal of Cd(II) from aqueous by adsorption onto mesoporous Ti-MCM-48", *Procedia Environmental Sciences*, 10, 2491-2497.
- Choi, M. & Jang, J., 2008, "Heavy metal ion adsorption onto polypyrrole-impregnated porous carbon", *Journal Colloid Interface Science*, 325, 287-289.
- Dong, D., Liu, L., Hua, X. & Lu, Y., 2007, "Comparison of lead, cadmium, copper and cobalt adsorption onto metal oxides and organic materials in natural surface coatings", *Journal of Microchemistry*, 85, 270-275.
- Dönmez, G. & Aksu, Z., 2002, "Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species", *Process Biochemistry*, 38, 751-762.
- Ebrahimzadeh, H., Tavassoli, N., Amini, M., Fazaeli, Y. & Abedi, H., 2010, "Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified MCM-48 and MCM-41 silica", *Journal of Talanta*, 81, 1183-1188.
- Faghihian, H. & Naghavi, M., 2014, "Synthesis of amine-functionalized MCM-41 and MCM-48 for removal of heavy metal ions from aqueous solutions", *Separation Science and Technology*, 49, 214-220.

- Heidari, A., Younesi, H. & Mehraban, Z., 2009, "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica", *Journal of Chemistry Engineering*, 153,70-79.
- Lam, K.F., Yeung, K.L. & McKay, G., 2006, "A rational approach in the design of selective mesoporous adsorbents", *Langmuir*, 22, 9632-9641.
- Lam, K.F., Yeung, K.L. & McKay, G., 2007, "Efficient approach for Cd²⁺ and Ni²⁺ removal and recovery using mesoporous adsorbent with tunable selectivity", *Journal of Environmental Sciences and Technology*, 41, 3329-3334.
- Molinari, R., Poerio, T. & Argurio, P., 2008, "Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process", *Chemosphere*, 70, 341-348.
- Muresanu, M., Reiss, A., Stefanescu, L., David, E., Parvulescu, V., Renard, G. & Hulea, V., 2008, "Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation", *Chemosphere*, 73, 1499-1504.
- Rozada, F., Otero, M., García, A.I. & Morán, A., 2007, "Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres", *Journal of Dyes and Pigments*, 72, 47-56.
- Saad, R., Belkacemi, K. & Hamoudi, S., 2007, "Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized MCM-48: Effects of experimental conditions", *Journal Colloid and Interface Science*, 311, 375-381.
- Sari, A. & Tuzen, M., 2009, "Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass", *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1004-1011.
- Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M. & Soylak, M., 2008, "Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Chemical Engineering*, 144, 1-9.
- Tian, S., Jiang, P., Ning, P. & Su, Y. 2009, "Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite", *Journal of Chemical Engineering*, 151, 141-148.
- Wang, J. & Chen, C. 2006, "Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review", *Journal of Biotechnology Advances*, 24, 427-451.
- Wang, L., Shao, Y., Zhang, J. & Anpo, M. 2006, "Synthesis of MCM-48 mesoporous molecular sieve with thermal and hydrothermal stability with the aid of promoter anions", *Journal of Microporous Mesoporous Materials*, 95, 17-25.
- Yokoi, T., Yoshitake, H., & Tatsumi, T., 2004, "Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes", *Journal of Material. Chemistry*, 14, 951-957.
- Yunus Pamukoglu, M. & Kargi, F. 2006, "Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge", *Journal of Process Biochemistry*, 41, 1047-1054.