

## حذف یون‌های فلزی کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب نانوحفره MCM-48 و اصلاح شده NH<sub>2</sub>-MCM-48

هادی وطن دوست<sup>۱\*</sup>

[hadiwatandoust@yahoo.com](mailto:hadiwatandoust@yahoo.com)

حبیب‌اله یونسی<sup>۲</sup>

زهرا مهربان<sup>۳</sup>

آوا حیدری<sup>۴</sup>

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۱۲

### چکیده

**زمینه و هدف:** در این مطالعه، جاذب سیلیکاته نانوحفره تحت عنوان MCM-48 با مساحت سطح بالایی تهیه شد و جهت افزایش ظرفیت جذب فلزات سنگین با استفاده از آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح گردید. جاذب‌های سیلیکاته از جمله جاذب‌های موثر در جذب فلزات سنگین هستند.

**روش بررسی:** حذف یون‌های فلزی کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی توسط MCM-48 و جاذب نانوحفره اصلاح شده NH<sub>2</sub>-MCM-48 در سیستم ناپیوسته بررسی شد. اثر متغیرهای مقدار جاذب، pH محلول، زمان تماس و غلظت اولیه محلول مورد مطالعه قرار گرفت. داده‌های آزمایش با استفاده از همدمای لانگمایر و فرندلیخ و با آنالیز رگرسیون غیر خطی، تجزیه و تحلیل شد.

**یافته‌ها:** حداکثر ظرفیت جذب نانوحفره اصلاح شده NH<sub>2</sub>-MCM-48 برای کادمیوم و سرب به ترتیب ۶۲٫۰۷ و ۱۰۸٫۱۶ میلی گرم بر گرم به دست آمد. تغییر در میزان هر یک از متغیرها منجر به تغییر در میزان ظرفیت جذب جاذب شد.

**بحث و نتیجه‌گیری:** نتایج این تحقیق نشان داد که عامل دار کردن نانوحفره MCM-48 با گروه عاملی آمین و تهیه NH<sub>2</sub>-MCM-48 باعث افزایش چشم‌گیر ظرفیت جذب یون‌های فلزی کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی می‌شود و این ترکیب می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر در جذب یون‌های فلزی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** NH<sub>2</sub>-MCM-48، کادمیوم، سرب، جاذب، حذف.

۱- \* (مسئول مکاتبات): کارشناس ارشد محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران.

۲- استاد دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران.

۳- استادیار کمیته فن‌آوری های نو، تهران، ایران.

۴- دکتری محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران.

## **Remove of lead and cadmium metal ions from aqueous solution using nanoporous MCM-48 and modified NH<sub>2</sub>-MCM-48 adsorbents**

**Hadi Vatandoust**<sup>1\*</sup>

[hadiwatandoust@yahoo.com](mailto:hadiwatandoust@yahoo.com)

**Habibollah Younesi**<sup>2</sup>

**Zahra Mehraban**<sup>3</sup>

**Ava Heidari**<sup>4</sup>

### **Abstract**

**Background and Objective:** In this study, nanoporous silica adsorbent of MCM-48 was synthesized. The adsorbent capacity of heavy metal was increased by modification of the surface with 3-aminopropyltrimethoxysilane. Silica adsorbents are very effective in heavy metal adsorption.

**Method:** In the present study, removal of Pb (II) and Cd (II) heavy metal ions from aqueous solution was carried out using MCM-48 and NH<sub>2</sub>-MCM-48 modified nanoporous adsorbents in a batch system. The effect of adsorbent dosage, solution pH and contact time were studied. The equilibrium data were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherms by nonlinear regression analysis.

**Findings:** The maximum adsorption capacities of NH<sub>2</sub>-MCM-48 for Cd (II) and Pb (II) were found to be 62.07 and 108.16 mg/g, respectively. Changing the level of each variable resulted in change of adsorption capacity of the adsorbents.

**Conclusion:** The results of this study indicated that modification of MCM-48 to synthesize NH<sub>2</sub>-MCM-48 will increase the adsorbent capacity for Cd (II) and Pb (II) ions and this compound can be used as an effective adsorbent for the adsorption of metal ions.

**Keywords:** NH<sub>2</sub>-MCM-48, Cd (II), Pb (II), Adsorbent, Removal.

---

1- MSc in Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran. \* (*Corresponding Author*)

2- Professor, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

3- Assistant Professor, New Technologies Committee, Tehran, Iran.

4- PhD in Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran.

## مقدمه

فلزات سنگین، عناصری با پایداری بالا و دارای توانایی تجمع زیستی<sup>۱</sup> در زنجیره غذایی بوده و قابلیت انتقال به جانوران و انسان را دارند (۱). فلزات سنگین حتی در غلظت‌های کم، سمی، سرطان‌زا یا جهش‌زا هستند و بنابراین یک مشکل مهم و مورد توجه جامعه جهانی می‌باشند (۲). این فلزات در پسماند تعدادی از کارخانه‌های شیمیایی مانند خمیر کاغذ، پتروشیمی، پالایش‌گاه و کودسازی وجود دارند و باعث اثرات سمی قابل ملاحظه روی محیط دریافت کننده می‌شوند (۳). سرب به عنوان یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین شناخته شده است که در طی فعالیت‌های معدن کاوی، ساخت باتری‌های اسیدی، آب‌کاری فلزات، صنعت چاپ، صنایع نساجی، مواد مورد استفاده در عکاسی، صنایع سرامیک و شیشه، ساخت مواد منفجره و هم‌چنین ساخت لوله وارد پساب می‌گردد (۴). سرب بر اندام‌های مختلف بدن از قبیل کبد، کلیه، ترکیب خون، سیستم عصبی و دستگاه تناسلی تاثیر می‌گذارد و هم‌چنین موجب عقب ماندگی ذهنی می‌شود (۵). کادمیوم معمولاً در فاضلاب‌های صنعتی به ویژه صنایع آبکاری فلزات، باتری سازی، کودهای فسفات، معدن‌کاری، صنایع تولید رنگ، تثبیت کننده‌ها و صنایع آلیاژ یافت می‌شود. کادمیوم برای سلامتی انسان بسیار مضر است، زیرا شدیداً به کلیه‌ها آسیب می‌رساند و باعث اختلالات کلیوی و آسیب به استخوان می‌شود و هم‌چنین موجب افزایش فشار خون، ناقص شدن اسکلت بندی و گرفتگی عضلات می‌گردد (۶). روش‌های مختلفی جهت بازیابی فلزات سنگین از فاضلاب توصیه شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های شیمیایی، فیلتراسیون<sup>۱</sup>، فرایندهای غشایی<sup>۲</sup>، تصفیه الکتروشیمیایی<sup>۳</sup>، تبادل یونی<sup>۴</sup>، تبخیر<sup>۵</sup>، اسمز معکوس<sup>۶</sup>، انعقاد<sup>۷</sup>، ته نشینی<sup>۸</sup> و جذب<sup>۹</sup> اشاره کرد (۷). جذب یون‌های آلاینده به دلایل عملکرد آسان، مصرف کم انرژی، نگهداری ساده، ظرفیت

جذب زیاد، کارایی بالا و هزینه کم برای تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است (۸). جاذب‌های سطحی مانند کربن فعال<sup>۱۱</sup>، سیلیکا<sup>۱۲</sup>، رس‌ها، زئولیت‌ها<sup>۱۳</sup> و رزین‌های تبادل یونی<sup>۱۴</sup> ذاتاً مشکلاتی مثل ظرفیت جذب و انتخاب‌پذیری کم، زمان جذب طولانی، ناپایداری حرارتی و مکانیکی دارند (۹). تاثیر جاذب‌های سطحی مربوط به ایجاد کمپلکس شیمیایی بین یون فلزی و گروه عاملی موجود در سطح جاذب می‌باشد. اخیراً در این زمینه، سیلیکاهای میان حفره به عنوان تکیه‌گاه جامد به خاطر مساحت سطح زیاد، شکل و اندازه مشخص حفره‌ها و ویژگی‌های سطح قابل اصلاح بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۰). جاذب‌های با گروه عاملی مناسب، نقش مهمی در کارایی جذب ایفا می‌کنند. جاذب‌های دارای گروه‌های عاملی آمین و تیول، عملکردهای خوبی در این زمینه نشان داده‌اند. جذب انتخابی فلزات سنگین توسط جاذب‌های آمینی، باعث شده که این جاذب‌ها هم از لحاظ زیست محیطی و هم اقتصادی برای پاک‌سازی آب‌های آلوده و بازیافت این فلزات مورد توجه قرار بگیرند (۱۱). به‌طور کلی انتخاب‌پذیری برای یک یون فلزی مشخص، با انتخاب یک گروه عاملی مناسب که نقش لیگاند کی‌لیت کننده را دارد، افزایش می‌یابد (۱۲). سیلیکاهای میان حفره<sup>۱۵</sup> منظم به دلیل مساحت سطح زیاد، شکل و اندازه مشخص حفره‌ها، به‌عنوان جاذبی موثر برای فلزات سنگین معرفی شده‌اند. اصلاح شیمیایی سطح میان حفره‌ها با پیوند سیلانول و گروه‌های عاملی متعدد (SH، -NH<sub>2</sub>، -CN، -Cl)، منجر به تشکیل مواد هیبریدی می‌شود. این مواد هیبریدی آلی-معدنی ظرفیت جذب بالایی برای یون‌های فلزات سنگین دارند (۱۳). کاربرد مواد میان حفره برای جذب انتخابی کاتیون‌ها و آنیون‌ها (۱۴)، رنگ‌ها و هیدروکربن‌های آروماتیک (۱۵) و بیومولکول‌ها (۱۶) بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مشتقات آمینی از ترکیب لیگاندهای مونوآمین، دی آمین و تری آمین با خانواده‌های مختلف سیلیکاهای میان حفره ایجاد شده‌اند. این ترکیب به دو روش سنتز مستقیم<sup>۱۶</sup> و سنتز پیوندی

- 11-Activated Carbon
- 12-Silica
- 13-Zeolites
- 14-Ion Exchange Resins
- 15-Mesoporous Silica
- 16-Condensation

- 1-Bioaccumulation
- 2-Filtration
- 3-Membrane Processing
- 4-Electrochemical Treatment
- 5-Ion Exchange
- 6-Evaporation
- 7-Reverse Osmosis
- 8-Coagulation
- 9-Precipitation
- 10-Adsorption

پروپیل تری متوکسی سیلان<sup>۹</sup> (۹۷٪) از شرکت سیگماآلدریج<sup>۱۰</sup> خریداری شد. برای توزین این مواد از ترازوی دیجیتال با دقت یک صد هزارم گرم<sup>۱۱</sup> استفاده گردید.

### ۲- سنتز نانوحفره MCM-48

MCM-48 بر طبق روش wang و همکاران تهیه شد (۲۱). به این منظور ۱۰ میلی لیتر از تترا اتیل ارتوسیلیکات به ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه<sup>۱۲</sup> افزوده شد و به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد هم خورد (بر روی هم زن). سپس ۰/۶ گرم از سدیم هیدروکسید، به مخلوط اضافه گردید. بعد از این که مخلوط به مدت یک ساعت دیگر در همان دمای ۳۵ درجه سانتی گراد هم خورد، در حال هم خوردن، مقدار ۱۰/۶۱ گرم از هگزا ستیل تری متیل آمونیوم برامید به آن افزوده شد و به مدت یک ساعت دیگر در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد هم خورد. سپس محلول به یک بطری پلاستیکی از جنس پلی پروپیلن<sup>۱۳</sup> منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در آونی با دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. در نهایت مخلوط، پس از سرد شدن در دمای محیط، توسط صافی معمولی ۰/۴۵ میلی متری، فیلتر شده و ماده جامد حاصل، چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد. سپس نمونه‌ی سنتز شده بعد از خشک شدن در دمای محیط، به مدت ۶ ساعت در دمای ۵ درجه سانتی گراد کلسینه گردید، به طوری که شیب افزایشی دمای کوره، ملایم و ۲ درجه سانتی گراد در دقیقه بود. سپس نمونه برای انجام آزمایش‌های بعدی در دمای اتاق نگهداری شد.

### ۳- سنتز نانوحفره NH<sub>2</sub>-MCM-48

عامل دار کردن MCM-48 و تهیه NH<sub>2</sub>-MCM-48، به روش پیوندی تکمیلی طبق روش ارایه شده از گزارش‌های قبلی انجام شد [۲۲]. به این منظور ابتدا یک گرم از MCM-48 به ۵۰ میلی لیتر تولوئن افزوده گردید و مخلوط به مدت یک ساعت هم زده شد. سپس ۱/۶ از ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی-سیلان به آن اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت رفلکس و پس از خنک شدن تا دمای اتاق، نمونه توسط کاغذ صافی فیلتر و با تولوئن و کلروفرم شستشو و در دمای اتاق

تکمیلی<sup>۱</sup> انجام گرفته است (۱۷). در زمینه استفاده از سیلیکای میان حفره MCM-48 و عامل دار کردن آن نیز تحقیقاتی صورت گرفته است. با عامل دار کردن MCM-48 و سنتز Si-MCM-48، جذب یون‌های فلزی کادمیوم، کبالت، مس و سرب از محلول یون‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفته است (۱۸). MCM-48 را با استفاده از گروه عاملی آمونیوم، عامل دار کردند و به عنوان جاذب برای جذب آنیون‌های نیترات و فسفات مورد استفاده قرار دادند (۱۹). با عامل دار کردن MCM-48 با گروه عاملی ۱-بنزویل-۳-پروپیل تیراوره<sup>۲</sup> به روش پیوندی تکمیلی دو مرحله‌ای توانستند جاذبی برای حذف یون‌های فلزی جیوه، سنتز کنند (۲۰). در این مقاله از مواد میان حفره بدون عامل دار MCM-48 و میان حفره عامل-دار شده NH<sub>2</sub>-MCM-48 به عنوان جاذب سطحی معدنی برای حذف یون‌های فلزی کادمیوم و سرب در سیستم ناپیوسته استفاده شد. کارایی جذب دو جاذب میان حفره با هم مقایسه گردید و از بین آن‌ها تاثیر متغیرهای زمان تماس، مقدار جاذب<sup>۳</sup>، pH و غلظت یون فلزی<sup>۴</sup> بر جذب یون‌های فلزی ذکر شده بررسی شد. جهت حذف تاثیر سایر عوامل موثر بر مقدار جذب، آزمایش‌های جذب به جای محیط طبیعی، بر روی محلول‌های آبی دست ساخت به صورت کنترل شده انجام شد. یکی از محدودیت‌های استفاده از جاذب‌های میان حفره تاثیر سایر عوامل بر کارایی جذب این مواد است. این تاثیر می‌تواند به صورت مثبت یا منفی باشد. نوع تاثیر سایر مواد آلاینده موضوع تحقیقات علمی آینده قرار می‌گیرد.

### مواد و روش‌ها

#### ۱- مواد آزمایش

هگزا ستیل تری متیل آمونیوم برامید<sup>۵</sup>، نرمال هگزان<sup>۶</sup>، نمک کادمیوم نیترات Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O، سرب نیترات Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> و هیدروکلریدریک اسید (۳۷٪) از شرکت مرک<sup>۷</sup> خریداری شد. سدیم هیدروکسید، تترا اتیل ارتوسیلیکات<sup>۸</sup> ۹۸٪ و ۳-آمینو-

- 1-Grafting
- 2-1-benzoyl-3-propylthiourea
- 3-Adsorption Dosage
- 4-Initial Metal Concentration
- 5-CTAB
- 6-n-Hexane
- 7-Merck
- 8-TEOS

- 9-3-Aminopropyltrimethoxysilane
- 10-Sigma-Aldrich Co.
- 11-AAA250L, Adam, England
- 12-Deionized Water
- 13-Polypropylene

سرعت ۲۰۰ rpm و در دمای محیط انجام گرفت. نمونه‌ها در فواصل زمانی معین برداشته شد و با سانتریفیوژ با دور rpm ۱۶۰۰۰ به مدت ۵ دقیقه از محلول حاوی یون‌های فلزی جدا گردید و جهت اطمینان از جدا شدن ذرات میان حفره از فیلتر غشایی با اندازه روزنه ۰٫۴۵ میکرومتر عبور داده شد و غلظت باقیمانده یون فلزی کادمیوم و سرب، در محلول با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی تعیین گردید. اثر pH های مختلف در مقادیر ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ مورد بررسی قرار گرفت. مدت زمان تماس بر حسب دقیقه ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ انتخاب شد. مقدار گرم جاذب اضافه شده به محلول فلزی مقادیر ۰/۱۲۵، ۰/۵، ۱/۲۵، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ انتخاب گردید. جذب جداگانه یون‌های فلزی کادمیوم و سرب توسط میان حفره NH<sub>2</sub>-MCM-48 مشابه میان حفره MCM-48 انجام شد. از دستگاه جذب اتمی شرکت فیلیپس مدل PU9400 برای اندازه‌گیری غلظت در محلول‌های آبی 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  $\pm 0/002$  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. شکل ۱ منحنی‌های کالیبراسیون یون‌های فلزی کادمیوم و سرب توسط دستگاه جذب اتمی را نشان می‌دهد. 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.

خشک گردید. سپس نمونه برای انجام آزمایش‌های بعدی در دمای اتاق نگهداری شد.

#### ۴- ابزار شناسایی

در این تحقیق جهت تعیین مشخصات پودرهای سنتز شده MCM-48 و NH<sub>2</sub>-MCM-48 از آنالیز XRD استفاده شد. الگوهای XRD نمونه با پراش سنج مدل فیلیپس<sup>۱</sup> با شدت ولتاژ ۴۰ kV، با تابش Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) به دست آمد. شکل شناسی و اندازه ترکیبات میان حفره سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی پیمایشی<sup>۲</sup> مدل فیلیپس<sup>۳</sup> XL30 ارزیابی گردید. مساحت سطح نمونه‌ها به روش BET، با استفاده از اطلاعات جذب سطحی به وسیله معادله BET محاسبه گردیدند. 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 بدین ترتیب میزان سطح جامد محاسبه گردید.

#### ۵- تهیه محلول‌های یون‌های فلزی

برای تهیه محلول یون‌های فلزی ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر فلزات سنگین مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها، از محلول تیترازول آماده حاوی نمک‌های نیترات این فلزات استفاده گردید. از این محلول برای ساخت غلظت‌های پایین‌تر در آزمایش‌های بعدی استفاده شد. هر کدام از محلول‌ها دارای pH مشخصی بودند که تنظیم آن با NaOH یک مولار و HCl یک مولار صورت پذیرفت.

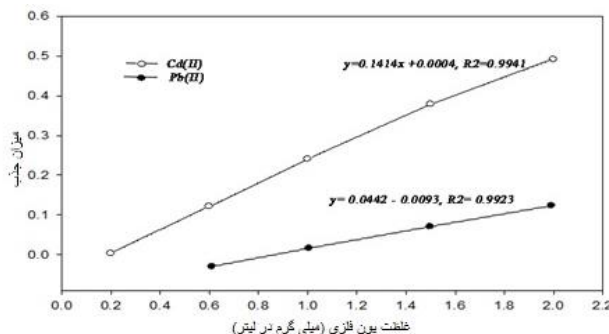
#### ۶- آزمایش‌های جذب سطحی

آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته با دو جاذب میان حفره MCM-48 و NH<sub>2</sub>-MCM-48 انجام شد. پارامترهای مقدار جاذب، زمان تماس و pH مورد بررسی واقع گردید. اثر پارامترهای ذکر شده با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترها و تغییر دادن یکی از آن‌ها بررسی شد. ابتدا مقدار مناسب جاذب و pH مناسب بعد از رسیدن سیستم به تعادل مشخص گردید. آزمایش‌ها در ارلن-های ۲۵۰ ml هر کدام شامل ۱۰۰ ml محلول فلزی با غلظت-های مختلف از یون‌های کادمیوم و سرب به طور جدا، در

1-Philips (Xpert, Holland)

2-Scanning Electron Microscopy(SEM)

3-SEM, Phillips XL30, Holland



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون اندازه گیری فلزات سنگین توسط دستگاه جذب اتمی

Figure 1-Calibration curves of Atomic adsorption spectrophotometer

#### ۷- آنالیز اولیه داده‌ها در نرم افزار

بررسی قرار گرفت. مدل لانگمایر پیشنهاد می کند که جذب<sup>۳</sup> بر یک سطح همگن<sup>۴</sup> توسط جذب تک لایه بدون برهمکنش مولکول‌های جذب شده اتفاق می افتد (۲۳). این مدل به صورت رابطه (۳) بیان می‌شود.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

که در آن  $C_e$  غلظت تعادلی یون فلزی در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر،  $q_e$  مقدار جذب تعادلی فلز بر حسب میلی گرم بر گرم،  $q_m$  ماکزیمم ظرفیت جذب سطحی بر حسب میلی گرم بر گرم و  $K_L$  ثابت لانگمایر می‌باشد که انرژی جذب سطحی و میل ترکیبی مکان‌های اتصال را نشان می‌دهد (۲۴). مدل فرندلیخ جذب تک لایه<sup>۵</sup> را با توزیع انرژی ناهمگن<sup>۶</sup> مکان‌های جذب همراه با برهمکنش مولکول‌های جذب شده ارائه می کند. این مدل طبق رابطه (۴) بیان می‌شود (۲۵).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

که در آن  $K_F$  ثابت فرندلیخ بر حسب میلی گرم بر گرم و تعیین کننده ظرفیت جذب و  $n$  توان فرندلیخ است که سختی یا شدت جذب را بیان می‌کند.

#### نتایج و بحث

##### ۱- الگوی پراش پرتو ایکس<sup>۷</sup>

داده‌های به دست آمده برای هر آزمایش در نرم افزار Excel وارد شد. مقدار جذب  $q$  (میلی گرم بر گرم) یون‌های فلزی کادمیوم (II) و سرب (II) با جاذب‌ها، از اختلاف غلظت اولیه و نهایی فلز در محلول در حجم محلول آبی یون‌های فلزی بر مقدار جاذب مطابق با رابطه (۱) محاسبه می‌شود (۲).

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

که،  $q$  مقدار یون فلزی جذب شده به وسیله جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم،  $V$  حجم محلول بر حسب میلی لیتر،  $C_0$  غلظت اولیه یون فلزی در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر،  $C_e$  غلظت نهایی یون فلزی در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر و  $m$  وزن جاذب بر حسب گرم است. همچنین محاسبه مقدار حذف<sup>۱</sup> یون فلزی از محلول  $R$  نیز برای داده‌ها با توجه به رابطه (۲) انجام می‌شود.

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که  $R$  درصد حذف یون فلزی توسط جاذب،  $C_0$  غلظت اولیه یون فلزی بر حسب میلی گرم در لیتر و  $C_e$  غلظت نهایی یون-فلزی بر حسب میلی گرم در لیتر است. محاسبات ظرفیت جذب  $q$  و درصد حذف  $R$  با Excel انجام شد. برای ترسیم گراف‌ها و تعیین مرتبه تطابق با معادلات هم‌دما و سینیتیک از نرم‌افزار سیگماپلات<sup>۲</sup> استفاده شد.

عملکرد جذب و توانایی جاذب برای جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی با مدل‌های هم‌دمای لانگمایر و فرندلیخ مورد

3-Uptake

4-Homogeneous

5-Monolayer sorption

6-Heterogeneous

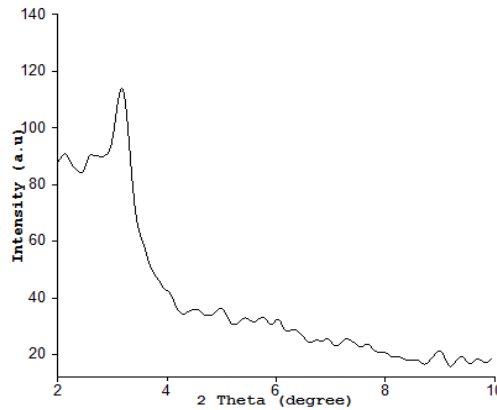
7-X-ray Diffraction (XRD)

1-Removal

2-SigmaPlot 10.0

چند پیک ضعیف دیگر در زوایای بالا ( $2\theta = 8^\circ - 4^\circ$ ) وجود دارد که نشان‌دهنده تشکیل حفرات با ساختار شش‌گوشه با درجه نظم بالا می‌باشد.

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 ( $2\theta = 3/55^\circ - 3/20^\circ$ ) را نشان می‌دهد. به جز این پیک شدید،



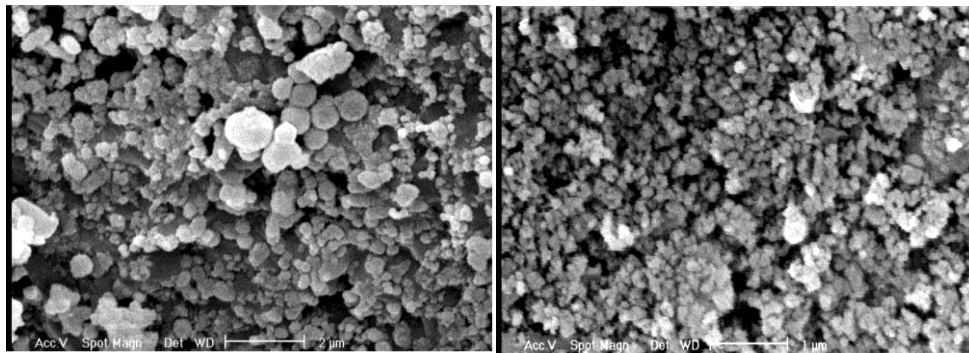
شکل ۲- الگوی XRD میان حفره MCM-48

Figure 2-XRD pattern of MCM-48

### ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی

به مقیاس تصاویر SEM، ذرات MCM-48 سنتز شده، اندازه‌ای بسیار کوچکتر از ۱ میکرومتر را نشان می‌دهند. این اندازه ذرات برای MCM-48 سنتز شده به روش هیدروترومال بسیار مناسب می‌باشد و محققانی که از این روش برای سنتز استفاده کرده‌اند نیز اندازه ذرات مشابه ای گزارش کرده‌اند (۲۶).

شکل (۳) تصاویر SEM ذرات نانوحفره MCM-48 را نشان می‌دهد. این تصاویر نشان‌دهنده شکل شناسی کلی ذرات است و نشان می‌دهند که ذرات میان حفره MCM-48 به شکل کروی تشکیل شده‌اند. از آنجایی که این تصاویر پس از عملیات تکلیس گرفته شده‌اند، نشان‌دهنده پایداری ساختار و حفظ شکل شناسی این ذرات طی عملیات تکلیس می‌باشند. با توجه



(الف)(ب)

شکل ۳- تصاویر SEM از ذرات نانوحفره MCM-48

Figure 3-SEM images of MCM-48

و محاسبه به روش BET تعیین شده است. جدول (۱) مساحت سطح ویژه به روش BET (SBET)، مقدار حجم کلی منافذ و میانگین قطر منافذ را که براساس اطلاعات XRD ساختار مکعبی منافذ محاسبه شده است، نشان می‌دهد. نمونه میان-

### ۳- آنالیز BET

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

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 می‌باشد.

حفره MCM-48 دارای مساحت سطح بالایی بوده و به ازای هر گرم از نمونه مساحتی برابر با ۱۰۶۲ متر مربع محاسبه گردیده است. در حقیقت این ویژگی باعث می‌شود که مقدار

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

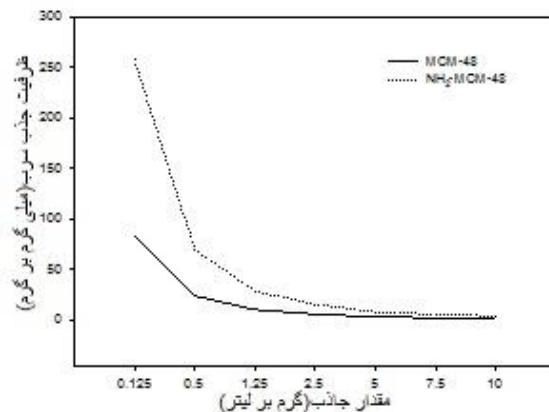
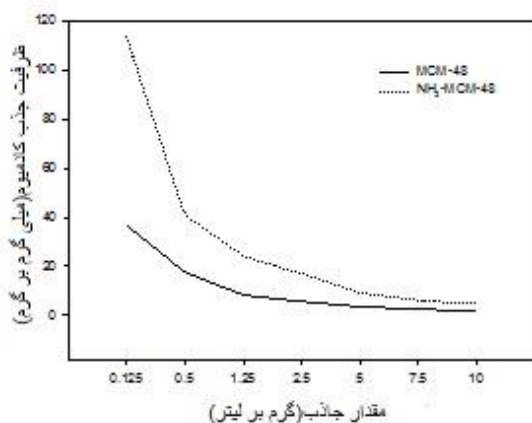
Table 1-Textural properties of MCM-48

ماده میان حفره	مساحت سطح ویژه m <sup>2</sup> /g	حجم کلی منافذ cm <sup>3</sup> /g	میانگین قطر منافذ nm
MCM-48	۱۰۶۲	۱،۷۴۳	۶،۵۶۶۶

#### ۴-تاثیر مقدار جاذب بر روی میزان جذب یون‌های فلزی

مقدار جاذب، پارامتر مهمی است که تعیین کننده ظرفیت جذب سطحی جاذب برای غلظت اولیه مشخص می‌باشد. تاثیر مقدار جاذب‌های MCM-48 و NH<sub>2</sub>-MCM-48 در مقادیر ۰/۱۲۵، ۰/۵، ۱/۲۵، ۰/۲۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ گرم بر لیتر، بر میزان و ظرفیت جذب یون‌های کادمیوم و سرب بررسی شد. شکل (۴ الف و ب) تاثیر مقدار جاذب، بر جذب سطحی یون‌های فلزی

کادمیوم و سرب توسط جاذب‌های فوق الذکر در pH برابر ۶، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و غلظت اولیه میلی گرم در لیتر ۵۰ را نشان می‌دهد. بیشترین ظرفیت جذب کادمیوم برای هر دو جاذب در مقدار جاذب ۰/۱۲۵ g/l به دست آمد که برای MCM-48 و NH<sub>2</sub>-MCM-48 به ترتیب ۳۹،۱ و ۱۱۷،۸ میلی گرم بر گرم بود.



(الف)(ب)

شکل ۴- تاثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب کادمیوم و سرب

Figure 4-Effect of adsorbent dosage on the adsorption of Cd (II) and Pb (II)

ظرفیت جذب جاذب اصلاح شده NH<sub>2</sub>-MCM-48 در همه مقادیر و برای هر دو یون فلزی بیشتر از جاذب MCM-48 است. افزایش جذب سطحی یون‌های فلزی در مورد جاذب- NH<sub>2</sub>-MCM-48 ناشی از گروه‌های آمین واقع در سطح آنها می‌باشد که با یون فلزی به دلیل کمپلکس شدن واکنش داده و نقش بسیار مهمی در حذف آن از محلول آبی دارند (۲۸).

۵-تاثیر pH محلول بر روی میزان جذب یون‌های فلزی pH محلول، عامل مهمی است که بر میزان جذب یون فلزی تاثیر

بیشترین ظرفیت جذب سرب نیز برای هر دو جاذب در مقدار جاذب ۰،۱۲۵ گرم بر لیتر به دست آمد که برای دو جاذب مذکور به ترتیب برابر ۸۲/۴ و ۲۵۷/۶ میلی گرم بر گرم بود. برای هر دو یون فلزی با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب یون‌های فلزی کاهش می‌یابد. کاهش ظرفیت جذب یون فلزی، با افزایش مقدار جاذب ناشی از افزایش تداخل بین مکان‌های اتصال در مقادیر بالاتر جاذب یا ناتوانی یون فلزی در محلول در پیوستن به مکان‌های اتصال می‌باشد (۲۷). همچنین

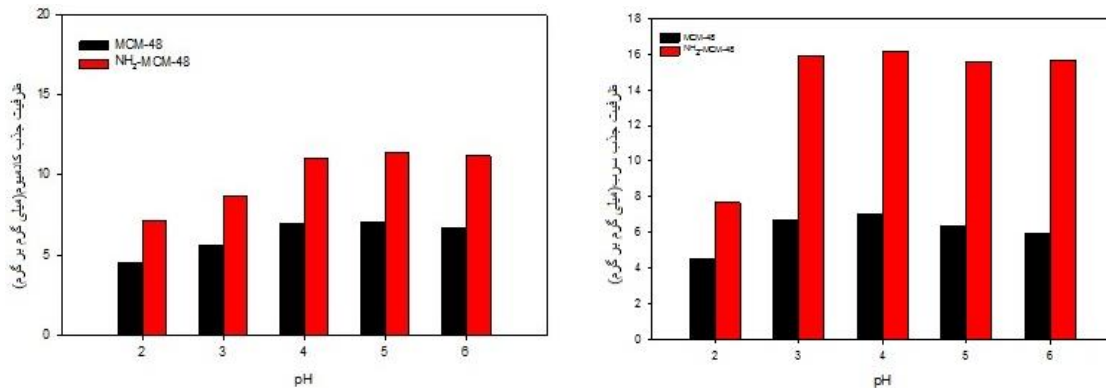


می‌گذارد. خصوصیات شیمیایی جاذب و یون فلزی با تغییر pH، تغییر می‌کند [۲۹]. از مقادیر pH برابر ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ برای جذب یون‌های فلزی کادمیوم و سرب، درغلظت اولیه یون فلزی ۱۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰.۵ گرم در لیتر به وسیله جاذب‌های MCM-48 و NH<sub>2</sub>-MCM-48 استفاده شد. با توجه به این که در مقادیر کمتر از ۲، درصد حذف بسیار کم می‌باشد و در pH بیشتر از ۶، به دلیل افزایش غلظت OH<sup>-</sup> یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید رسوب می‌کنند، بنابراین محدوده pH برای جذب، ۲ تا ۶ انتخاب شد. از آزمایش‌های سنجش تاثیر مقدار جاذب بر روی میزان جذب یون‌های فلزی، مقدار بهینه جاذب، ۰.۵ گرم در لیتر تعیین شد. در این مقدار جاذب، هر دو جاذب دارای ظرفیت جذب بسیار خوبی بودند و نسبت به مقادیر دیگر، با در نظر گرفتن شرایط اقتصادی، دارای درصد حذف یون‌های فلزی قابل توجه‌ای بود. از اینرو به عنوان مقدار بهینه جاذب تعیین شد. شکل (۵) تاثیر مقادیر pH بر جذب سطحی یون‌های فلزی (الف) کادمیوم و (ب) سرب به وسیله جاذب‌های میان حفره سنتز شده را نشان می‌دهد. شکل (۵) قسمت (الف) نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۲ تا ۵ میزان حذف یون فلزی کادمیوم افزایش و در pH برابر ۶ دوباره کاهش یافت. میزان بیشینه حذف یون فلزی کادمیوم در pH برابر ۵ بود. با توجه به ثابت بودن سایر پارامترها نتیجه می‌گیریم که بیشترین مقدار ظرفیت جذب دو جاذب برای کادمیوم در pH برابر ۵ به دست آمد. شکل (۵) قسمت (ب) نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۲ تا ۴ میزان حذف یون فلزی سرب افزایش و در pH برابر ۵ دوباره کاهش یافت. میزان بیشینه حذف یون فلزی سرب در pH برابر ۴ بود. نتایج نشان داد که ویژگی‌های یون فلزی سرب این امکان را به جاذب‌های میان حفره می‌دهد که در pH های پایین، کارایی جذب بهتری نسبت به مورد یون فلزی کادمیوم از خود نشان دهند. نتایج نشان دادند که رفتار جذب جاذب به شدت تحت تاثیر pH محلول می‌باشد. در pH برابر ۲، کارایی جذب پایین بود در

حالی که با افزایش pH محلول، کارایی جذب افزایش یافت. 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 های فلزی از دست می‌دهند (۳۰). مطالعات متعددی، تاثیر pH بر جذب یون‌های فلزات سنگین را 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 به کار گیری نوع جاذب سطحی، نوع یون فلزی، شرایط محیطی و حضور یون‌های فلزی دیگر در محلول می‌باشد. جذب یون‌های فلزی Au(III) و Pd(II) توسط NH<sub>2</sub>-MCM-48 مورد بررسی قرار گرفت که pH بهینه برای جذب یون فلزی Au(III) بین ۲ تا ۴ و pH بهینه برای جذب یون فلزی Pd(II) بین ۶ تا ۷ به دست آمد (۳۱). pH بهینه برای جذب یون فلزی Cr(II) بین ۱ تا ۳ تعیین شد و این افزایش جذب در pH های پایین ناشی از ویژگی‌های پروتونه شدن جاذب بود که البته به خصوصیات یون فلزی نیز بستگی دارد (۳۲).

۶-تاثیر زمان تماس بر میزان جذب یون‌های فلزی

زمان تماس یک عامل مهم جهت استفاده مناسب از یک جاذب در زمینه‌های کاربردی بوده و بیان‌گر سرعت جذب در بین پارامترهای مناسب می‌باشد (۳۳). نتایج نشان داد که جذب کادمیوم و سرب با این جاذب‌ها به ویژه NH<sub>2</sub>-MCM-48 دارای سرعت بالایی بود، به طوری که برای کادمیوم در مدت ۴۰ دقیقه به ۸۰٪-۶۰٪ جذب تعادلی رسید و برای سرب در مدت ۱۰ دقیقه به ۹۰٪ جذب تعادلی رسید. 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.



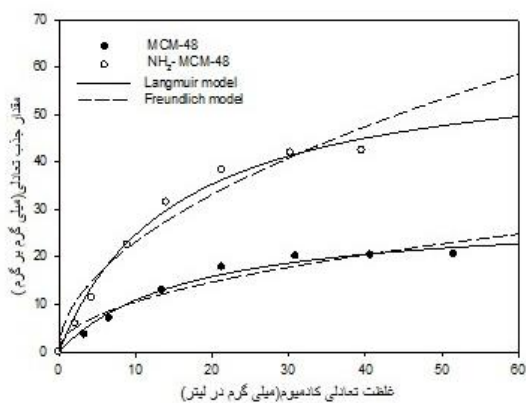
(الف)(ب)

شکل (۵) - تاثیر pH بر ظرفیت جذب (الف) کادمیوم و (ب) سرب در غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰.۵ گرم در لیتر

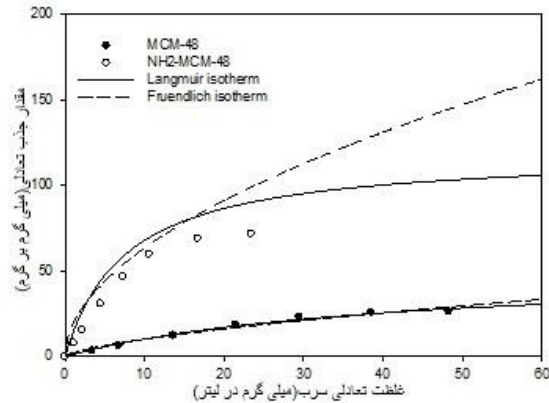
Figure 5-Effect of solution pH on the adsorption of Cd (II) and Pb (II)

فلزی قرار می گیرند. حداکثر زمان رسیدن به تعادل ۱۲۰ دقیقه اندازه گیری شد.

جذب در مورد NH<sub>2</sub>-MCM-48 بسیار سریع تر از MCM-48 بود که این به دلیل گروه های عاملی فعال برای کمپلکس نمودن یون های فلزی است، که به سهولت در دسترس یون های



(ب)



(الف)

شکل (۶) - مدل های هم دمای لانگمیر و فرندلیخ برای جذب یون های (الف) کادمیوم و (ب) سرب با جاذب های نانوحفره سنتز شده

Figure 6-Langmuir and Freundlich adsorption isotherms of Cd (II) and Pb (II)

که MCM-48 عامل دار شده با گروه های آمین توانایی جذب بالاتری برای یون های کادمیم و سرب نشان می دهد. در مورد جاذب نانوحفره عامل دار، یون سرب دارای مقدار  $\beta$  بیشتری نسبت به یون کادمیم می باشد که نشان دهنده این است انرژی جذب سرب بیشتر از کادمیم می باشد. بر طبق ضریب همبستگی (جدول ۲) مدل هم دمای لانگمیر به خوبی می تواند رفتار جذب کادمیم و سرب را توصیف کند.

۷-مطالعات هم دمای جذب

شکل (۶) نمودارهای هم دمای لانگمیر و فرندلیخ برای یون های کادمیم و سرب را نشان می دهد. مطابق با مدل لانگمیر، از بین دو جاذب، ماکزیم ظرفیت جذب مربوط به NH<sub>2</sub>-MCM-48 می باشد. نتایج نشان می دهد که ویژگی گروه های عاملی پیوندی در سطح جاذب، نقش مهمی در ماکزیم ظرفیت جذب یون های فلزی بازی می کند. ماکزیم ظرفیت جذب کادمیم و سرب با MCM-48 کم می باشد، در حالی

جدول ۲- ثابت‌های هم‌دمای لانگمایر و فرندلیخ برای جذب یون‌های کادمیوم و سرب توسط جاذب‌های نانو حفره

Table 2- Adsorption parameters of the Langmuir and Freundlich isotherms

لانگمایر			فرندلیخ			مدل	جاذب
R2	b (L/mg)	qm (میلی گرم بر گرم)	R2	N	K f	یون فلزی	
۰/۹۸۲۳	۰/۰۵۹۸	۲۹/۱۳	۰/۹۴۲۶	۲/۰۸۹	۳/۵	کادمیوم	MCM-48
۰/۹۸۹۸	۰/۰۲۵۶	۵۰/۳۹	۰/۹۷۳	۱/۵۱۷	۲/۲۴۷	سرب	
۰/۹۸۹۳	۰/۰۶۶۱	۶۲/۰۷	۰/۹۵۵۸	۱/۲۹۲	۷/۰۱	کادمیوم	NH <sub>2</sub> - MCM-48
۰/۹۸۹۸	۰/۰۹۸۳	۱۰۸/۱۶	۰/۹۵۵۹	۱/۸۲۳	۱۴/۰۵۴	سرب	

\*qe بیشینه ظرفیت جذب تجربی (میلی گرم بر گرم)، qm بیشینه ظرفیت جذب لانگمایر (میلی گرم بر گرم)، kf بیشینه ظرفیت جذب فرندلیخ، n ثابت فرندلیخ (شدت جذب)، R2 ضریب همبستگی و SE خطای مدل

### بحث و نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان می‌دهد که پارامترهای مقدار جاذب، pH محلول، غلظت اولیه یون فلزی و زمان تماس در سیستم ناپیوسته بر فرآیند جذب فلزات سنگین تاثیر دارد. طبق نتایج این تحقیق، مواد نانوحفره MCM-48 و NH<sub>2</sub>-MCM-48 کارایی بالایی برای حذف یون‌های فلزی کادمیوم و سرب داشتند. با عامل دار کردن نانوحفره MCM-48 با گروه‌های آمین کارایی جذب بطور چشم‌گیری افزایش یافت.

### تشکر و قدردانی

انجام این تحقیق با پشتیبانی دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس انجام گرفته است. نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند مراتب قدردانی خود را از خانم حق دوست مسوول 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.

### منابع

- 1- Wang, J., Chen, C., 2006. Biosorption of Heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnol Adv*, 24: 427-451.
- 2- Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L., Buyukgungor, H., 2007. The Investigation of Lead Removal by Biosorption: An Application at Storage battery Industry Wastewaters, *Enzyme Microb Technol*, 41: 98-102.
- 3- Yunus Pamukoglu, M., Kargi, F., 2006. Removal of copper (II) ions from Aqueous medium by Biosorption onto powdered waste sludge, *Process Biochem*, 41: 1047-1054.
- 4- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Makhadmeh, L., 2003. Kinetics and Equilibrium Study of Cadmium Ion Sorption onto Date Pits — An Agricultural Waste, *Adsorption Science & Technology*, 21: 245-260
- 5- Amarasinghe, B., Williams, RA., 2007. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chem Eng J*, 132: 299-309.
- 6- Iqbal, M., Saeed, A., Zafar, SI., 2007. Hybrid biosorbent: An innovative matrix to enhance the biosorption of Cd (II) from aqueous solution, *J Hazard Mater*, 148: 47-55.
- 7- Naddafi, K., Nabizadeh, R., Saeedi, R., et al. 2007. Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column, *J Hazard Mater*, 147: 785-791.
- 8- Lam, KF., Yeung, KL., McKay, G., 2007. Efficient Approach for Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> Removal and Recovery Using Mesoporous Adsorbent with

- mesoporous molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater*, 44-45: 769-774.
- 18- Lam, KF., Yeung, KL., McKay, G., 2006. A Rational Approach in the Design of Selective Mesoporous Adsorbents, *Langmuir*, 22: 9632-9641
- 19- Benhamou, A., Baudu, M., Derriche, Z., Basly, JP., 2009. Aqueous Heavy Metals Removal on Amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48, *J Hazard Mater*, 171: 1001-1008.
- 20- Saad, R., Belkacemi, K., Hamoudi, S., 2007. Adsorption of Phosphate and Nitrate Anions on Ammonium-functionalized MCM-48: Effects of Experimental Conditions, *J Colloid Interface Sci*, 311: 375-381.
- 21- Olkhovyk, O., Antochshuk, V., Jaroniec, M., 2004. Benzoylthiourea-modified MCM-48 mesoporous silica for mercury (II) adsorption from aqueous solutions. *Colloids Surf Physicochem Eng Aspects*, 236: 69-72
- 22- 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, *Microporous Mesoporous Mater*, 95: 17-25.
- 23- Johnson, BJS., Stein, A., 2001. Surface Modification of Mesoporous, Macroporous, and Amorphous Silica with Catalytically Active Polyoxometalate Clusters, *Inorg Chem*, 40: 801-808.
- 24- 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, *J Hazard Mater*, 154: 184-191.
- 25- Rozada, F., Otero, M., García, AI., Morán, A., 2007. Application in fixed-
- 9- Tunable Selectivity, *Environ Sci Technol*, 41: 3329-3334.
- 10- Monteagudo, JM., Ortiz, MJ., 2000. Removal of Inorganic mercury from Mine waste water by Ion exchange, *J Chem Technol Biotechnol*, 75: 767-772.
- 11- Yoshitake, H., Yokoi, T., Tatsumi, T., 2003. Adsorption Behavior of Arsenate at Transition Metal Cations Captured by Amino-Functionalized Mesoporous Silicas, *Chem Mater*, 15: 1713-1721.
- 12- Liu, C., Bai, R., San Ly, Q., 2008. Selective removal of Copper and Lead ions by Diethylenetriamine-functionalized Adsorbent: Behaviors and Mechanisms, *Water Res*, 42: 1511-1522.
- 13- Lee, B., Kim, Y., Lee, H., Yi, J., 2001. Synthesis of Functionalized porous Silicas via Templating Method as heavy metal ion Adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents, *Microporous Mesoporous Mater*, 50: 77-90.
- 14- Muresanu, M., Reiss, A., Stefanescu, I., et al, 2008. Modified SBA-15 Mesoporous Silica for Heavy metal Ions Remediation, *Chemosphere*, 73: 1499-1504.
- 15- Lam, KF., Ho, KY., Yeung, KL., McKay, G., 2004. Selective Adsorbents from Chemically Modified Ordered Mesoporous Silica. In: E. van Steen MC, Callanan LH (eds) *Stud Surf Sci Catal*. Elsevier, pp 2981-2986.
- 16- Mangrulkar, PA., Kamble, SP., Meshram, J., Rayalu, SS., 2008. Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41, *J Hazard Mater*, 160: 414-421.
- 17- M. Kisler, J., Dähler, A., W. Stevens, G., J. O'Connor, A., 2001. Separation of biological molecules using

- Wastewaters by *Dunaliella* Species, *Process Biochem*, 38: 751-762.
- 31- Algarra, M., Jiménez, MV., 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.
- 32- 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, *Talanta*, 81: 1183-1188.
- 33- Anbia, M., Moradi, SE., 2009. Removal of Naphthalene from Petrochemical Wastewater Streams using Carbon Nanoporous Adsorbent, *Appl Surf Sci*, 255: 5041-5047
- 34- 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, *J Hazard Mater*, 164: 1004-1011.
- bed Systems of Adsorbents obtained from Sewage Sludge and Discarded Tyres, *Dyes and Pigments*, 72: 47-56.
- 26- Sag, Y., Aktay, Y., 2001. Application of Equilibrium and Mass Transfer Models to Dynamic Removal of Cr(VI) Ions by Chitin in Packed Column Reactor, *Process Biochem*, 36: 1187-1197.
- 27- Sun, J., Coppens, M-O., 2003. Preparation of large pore high quality MCM-48 Silica by a Imple Post-synthesis Hydrothermal Treatment, *Stud Surf Sci Catal*, Elsevier, pp 157-160.
- 28- Jal, PK., Patel, S., Mishra, BK., 2004. Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions, *Talanta*, 62: 1005-1028.
- 29- 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, *Chem Eng J*, 153: 70-79.
- 30- Dönmez, G., Aksu, Z., 2002. Removal of Chromium (VI) from Saline