

# کاربرد MCM-41 اصلاح شده با گروه فورانی در حذف یون مس (II) از آب، بررسی تجربی و شبیه سازی مونت کارلو

گلدسته زارعی\*، فرخ رؤیا نیکمرام، مهدیس مخلصیان

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره)، شهرری، تهران، ایران

**چکیده:** هدف از این مطالعه، توسعه دو نوع MCM-41 اصلاح شده جدید با حلقه فورانی برای حذف مس (II) از آب است. جاذب‌ها از روش آمین دار کردن سطوح MCM-41 با استفاده از ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان و ۳- (۲-آمینو اتیل آمینو) پروپیل تری متوکسی سیلان، در مرحله اول تهیه شد و سپس با استفاده از ترکیب فورفورال و واکنش تراکمی، سطوح MCM-41 دارای گروه‌های فورانی شد که به طور مخفف MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O نام گذاری شدند. شناسایی و بررسی ساختار جاذب‌های تهیه شده با استفاده از فناوری‌های FT-IR، XRD و BET انجام پذیرفت. غلظت یون‌های محلول به وسیله طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) تعیین شد. کارایی جاذب‌ها در حذف یون‌های مس با بررسی متغیرهایی مانند مقدار جاذب، pH، زمان تماس و دمای محلول مطالعه شد. تعادل جذب برای هر دو جاذب از مدل فروندلیش پیروی می‌کند. بررسی سینتیکی جذب سطحی نشان می‌دهد که سینتیک جذب برای هر دو جاذب از مرتبه دوم است. نوآوری کار حاضر در مطالعه جذب یون‌های Cu(II) محلول در آب بر سطح جاذب MCM-41@NO به روش محاسبه‌ای مکانیک مولکولی مونت کارلو و مقایسه نتیجه‌های محاسبه‌ها با نتیجه‌های پژوهش تجربی است. نتیجه‌های محاسبه‌ها نشان داد که یون‌های مس در فاصله ۱/۶۳ آنگستروم از سطح جاذب MCM-41@NO و با انرژی ۰/۷۵ kCal/mol بیش‌ترین احتمال توزیع را نشان می‌دهند.

**واژگان کلیدی:** MCM-41، فوران، یون مس، جذب سطحی، محاسبه‌های مکانیک مولکولی، مونت کارلو

**KEYWORDS:** MCM-41, Furan, Cu<sup>2+</sup>, Adsorption, Molecular Mechanics, Monte Carlo

## مقدمه

سامانه‌های عصبی، سامانه‌های تولید مثل و معده-روده‌ای می‌شود [۱]. مس یکی از عناصر ضروری در عملکرد کاتالیزتی برای سنتز هم است [۲]. اما مقادیرهای بیشتر آن می‌تواند سمی باشد. انباشتگی مس در بدن انسان نیز می‌تواند باعث بیماری‌های پوستی، مغزی، پانکراس

آلودگی با یون‌های فلزی سنگین تهدید جدی برای انسان، منابع زنده و سامانه‌های زیست محیطی محسوب می‌شود. این آلاینده‌ها قابلیت زیست تخریبی را ندارند و تمایل به انباشته شدن آن‌ها در ارگان‌های زنده، سبب بیماری‌های متعدد و از بین رفتن مقاومت

\* عهده‌دار مکاتبات

+Email: goldasthe@yahoo.com

(۱) Hem

شبیه‌سازی با نرم‌افزارهای محاسبه‌ای امکان پذیر می‌کند. در این راستا، مکانیک ملکولی بر اساس قوانین فیزیک کلاسیک در شبیه‌سازی و پیش‌بینی فرایندهای مجموعه‌های بزرگ با تعداد زیاد اتم‌ها، نتیجه بخش بوده است. مطالعه‌های گوناگون به روش محاسبه‌ای مکانیک ملکولی در زمینه شبیه‌سازی جذب سطحی انواع گازها و مایع‌ها بر سطح جاذب‌های گوناگون وجود دارد. مطالعه جذب سطحی گاز هیدروژن بر فولرن C<sub>20</sub> cage [۲۵]، جذب گاز نیتروژن و کربن دی‌اکسید روی MCM-41 [۲۶]، جذب مخلوط اکسیژن و نیتروژن روی نانومخروط و نانولوله کربنی [۲۷] جذب آب بر سطح MCM-41 [۲۸]، جذب آب دارای یون‌های فلزی بر سطح MCM-41 [۲۹] و حذف یون‌های روی و مس با ژئولیت‌ها [۳۰] به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی<sup>۴</sup> انجام گرفته است.

در این کار، دو نوع جاذب با استفاده از MCM-41 سنتز شد. پس از سنتز MCM-41، سطح آن با استفاده از ۳- آمینو پروپیل تری‌متوکسی سیلان و ۳- (۲- آمینو اتیل آمینو) پروپیل تری‌متوکسی سیلان، دارای گروه‌های عاملی NH<sub>2</sub> شد. سپس با استفاده از ترکیب فورفورال و واکنش تراکمی، سطح MCM-41 دارای گروه‌های فورانی می‌شود که به طور مخفف به ترتیب MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O نام‌گذاری شده است. از این دو ترکیب به عنوان جاذب برای حذف یون‌های مس از محلول‌های آبی استفاده شد. اثر متغیرهای مقدار جاذب، pH محلول، زمان واکنش و دما بر روی کارایی حذف یون‌های مس توسط جاذب‌های MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O و بهترین مدل هم‌دمای و سینتیکی جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش افزون بر مطالعه‌های آزمایشگاهی، فناوری نوینی در بررسی محاسبه‌ای فرایند جذب فیزیکی یون‌های Cu<sup>2+</sup> محلول در آب بر سطح جاذب MCM-41@NO، به روش مکانیک ملکولی مونت کارلو دنبال شده است.

## بخش تجربی

### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده عبارت از اتیل آمین (Merck, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N)؛ سورفکتانت هگزا دسیل تری‌متیل آمونیوم بروماید، ۹۹٪ [C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN(CTAB)]؛ متانول، ۹۹٪/۵ (Merck)؛ تولوئن، ۹۹/۵٪ (Chem-lab NV)؛ دی اتیل اتر

و بیماری‌های قلبی بشود [۳]. بنابراین پساب‌های دارای یون‌های مس پیش از وارد شدن به محیط‌زیست باید تصفیه شده و این یون فلزی از آن‌ها جداسازی شوند. مس یکی از متداول‌ترین و با ارزش‌ترین فلزها در بسیاری از صنایع است، در نتیجه در پساب صنایع فلزکاری، آبکاری، پلاستیک و حکاکی وجود دارد [۴]. بنابراین لازم است صنایع تولیدکننده پساب آلوده به یون مس، روش‌های بسیاری مانند تعویض یونی، رسوب دهی، جذب سطحی، ته نشینی، فرایندهای غشایی و یا الکترودیالیز را برای حذف یون‌های مس از پساب‌ها به کار ببرند. [۵-۷]. جذب سطحی یکی از روش‌های مؤثر و اقتصادی برای حذف فلزهای سنگین از پساب‌ها می‌باشد [۸،۹]. پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه جاذب‌های فلزها انجام شده است [۱۰-۱۴]. ترکیب MCM-41 نوعی از مواد مزوروزنه سیلیسی منظم است که حجم بزرگ روزنه‌ها، مساحت سطح وسیع و آسانی عامل‌دار کردن، کاربرد آن را به عنوان جاذب مورد توجه قرار داده است. با اصلاح سطح مواد مزوروزنه سیلیسی توسط گروه‌های عاملی آلی، می‌توان بدون این که مشخصه‌های مثبت این مواد را از بین برد، مواد هیبریدی معدنی-آلی با ویژگی‌های بهبود یافته تهیه نمود. اصلاح شیمیایی سطح مواد مزوروزنه سیلیسی و به ویژه اتصال گونه‌های آلی به آن‌ها به طور کلی به دو روش پسا سنتز<sup>۱</sup> و هم‌تراکمی<sup>۲</sup> انجام می‌شود [۹]. این گونه‌های آلی، ارگانوالکولکسی سیلان‌ها، می‌باشند که پس از اصلاح سطح مزوروزنه‌های سیلیسی، امکان اتصال گروه‌های عاملی بسیار دیگری را در مرحله‌های بعدی فراهم می‌آورند. قطر روزنه‌ها، حجم روزنه‌ها، ریخت شناسی ذره‌ها و سطوح اصلاح شده، ویژگی‌های بافتی حساس از مزوروزنه سیلیسی است که ویژگی‌های بارگذاری و رهاسازی یون‌های فلزی را کنترل می‌نماید [۱۵]. از MCM-41 و MCM-41 اصلاح شده به عنوان الکتروود [۱۶] و یا جاذب برای حذف یون‌های فلزی Ni(II)، Cr(VI)، Cd(II)، Hg، Pb(II)، Cu(II)، Zn(II) و Hg(II) استفاده و نتیجه‌های آن‌ها گزارش شده است [۲۳-۱۷]. زانگ<sup>۳</sup> و همکاران جذب سطحی آسپرین بر MCM-41 اصلاح شده با گروه‌های آمینی و سیلانی را به روش تجربی مطالعه کرده و برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربوکسیلیک و گروه‌های عاملی آمینی و سیلانی را دیدند [۲۴].

استفاده از شیمی محاسبه‌ای، بررسی فرایندهای فیزیکی و شیمیایی را بدون انجام فعالیت‌های آزمایشگاهی، به صورت

(۱) postsynthesis

(۳) Zhang

(۲) cocondensation

(۴) Molecular Dynamic Simulation

به دست آید. فراورده به دست آمده چندین بار با آب مقطر نیم گرم شستشو، سانتریفیوژ و در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. دمای نمونه با برنامه دمایی  $2^{\circ}\text{C}$  بر دقیقه تا  $550^{\circ}\text{C}$  افزایش و نمونه به مدت ۵ ساعت در کوره ماند تا این که سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید تجزیه شده و از ترکیب خارج شود. در مرحله بعدی اصلاح شیمیایی MCM-41 برای آمین دار کردن سطوح آن با ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (MCM-41@N) و ۳- (۲-آمینو اتیل آمینو) پروپیل تری متوکسی سیلان (MCM-41@N<sub>2</sub>)، به این صورت انجام شد که ۰/۵ گرم از MCM-41 کلستینه شده در بالن ته گرد به گنجایش ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و به آن ۳۰ میلی لیتر تولوئن خشک (پیش از انجام واکنش تولوئن در مجاورت سدیم خشک شد) و ۰/۰۰۳ مول از ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان و یا ۳- (۲-آمینو اتیل آمینو) پروپیل تری متوکسی سیلان اضافه شد. مخلوط در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  تا  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۸ ساعت تحت اتمسفر گاز نیتروژن خشک و در حمام روغن بازرونی شد. فراورده به دست آمده در دمای اتاق خنک و رسوب گیری با استفاده از سانتریفیوژ انجام شد و چندین بار با مخلوط ۱:۱ دی کلرو متان و دی اتیل اتر شستشو داده می شود تا ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان یا ۳- (۲-آمینو اتیل آمینو) پروپیل تری متوکسی سیلان که در واکنش شرکت نکرده، خارج شود. نمونه در آن خلا با دمای  $45^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

#### سنتر جاذب های MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O

مقدار ۰/۴ گرم از هر دو نوع MCM-41 آمین دار شده (MCM-41@N<sub>2</sub> و MCM-41@N) در بالن ته گرد به گنجایش ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و به آن ها ۲۰ میلی لیتر تولوئن خشک (پیش از انجام واکنش، تولوئن در نزدیکی سدیم خشک شد) و ۰/۰۴۸ گرم فورفورال افزوده شد. مخلوط به دست آمده در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  تا  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت بازروانی شد. فراورده با استفاده از سانتریفیوژ با مخلوط یک به یک متانول و دی اتیل اتر شستشو و به مدت ۴ ساعت در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، در آن خلا خشک شد. در شکل ۱ مرحله های سنتز MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O آورده شده است.

#### مطالعه های آزمایشگاهی جذب یون های مس (II) روی جاذب ها

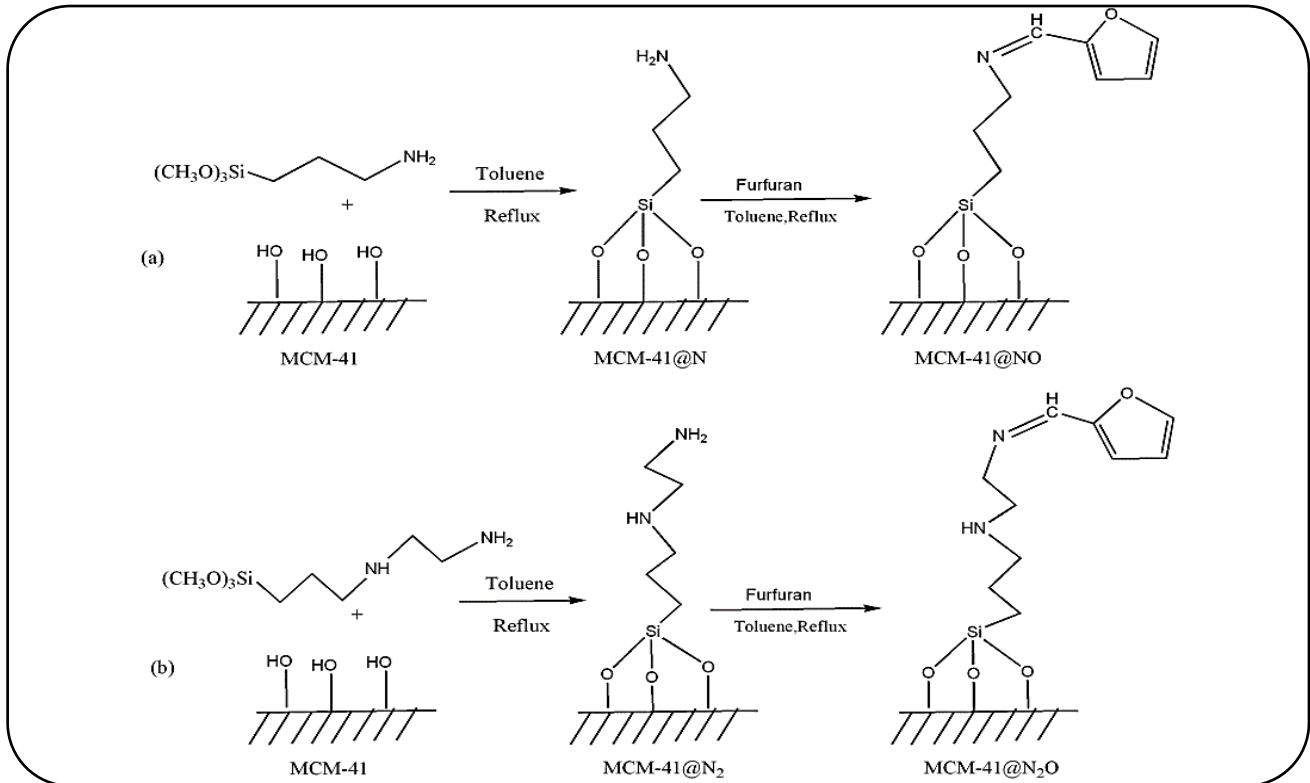
محللول آبی اولیه یون مس (II) به غلظت ۱۰۰ ppm از نمک مس (II) نیترات ( $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ )، با حل کردن مقدار ۰/۰۹۴ گرم از نمک در ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر دو بار تقطیر، تهیه شد.

۹۹/۵٪ (Chem-lab NV)؛ آب مقطر دو بار تقطیر شده؛ مس نیترات ( $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Techint LTP)؛ هیدروکلریک اسید (Chem-lab NV)؛ ۳۷٪؛ ۳- (۲-آمینو اتیل آمینو) پروپیل تری متوکسی سیلان ۸۰٪؛ فورفورال، ۹۹٪؛ (Sigma Aldrich،  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_5\text{H}_{15}\text{N}_2\text{H}_3$ )؛ تترا اتیل اورتو سیلیکات (Sigma Aldrich،  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ )؛ ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان، (Merck،  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Si}$ ) و ۹۷٪ (Sigma Aldrich) بودند.

برای اندازه گیری pH محلول ها از دستگاه pH متر دیجیتال مدل ۷۳۰ و از ترازوی دیجیتال چهار رقمی (CP 3245 sartorius) برای توزین استفاده شد. طیف فروسرخ در طیف سنج فروسرخ انتقال فوریه (FT-IR) در گستره  $400$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  با استفاده از پودر KBr ویژه طیف سنجی در دستگاه FT-IR بروکر آلمانی مدل Tensor-27 اندازه گیری شد. طرح پراش پرتو ایکس (XRD) جاذب ها به وسیله دیفرانکتومتر XRD (دستگاه XRD، هلندی مدل Panalytical company Xpert PRO MPD) در ولتاژ ۴۰ Kv با استفاده از تابش  $\text{Cu } k\alpha$  ( $\lambda = 1/54^{\circ}\text{A}$ ) انجام گرفت. ویژگی های نسوج MCM-41، MCM-41@N<sub>2</sub>O و MCM-41@NO که شامل مساحت سطح، حجم روزنه و توزیع اندازه روزنه ها است، به وسیله هم دما جذب- و جذب نیتروژن با دستگاه مدل Belsorp mini II ژاپنی اندازه گیری شد. غلظت یون های محلول به وسیله طیف سنجی جذب اتمی شعله ای با استفاده از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله ای (FAAS) مدل AA-67/G تعیین شد. به منظور ارزیابی مشخصه های مورفولوژی نمونه های جاذب پیش و پس از استفاده، از نمونه ها تصویرهای میکروسکوپ الکترونی توسط دستگاه FESEM مدل SIGMA شرکت ZEISS آلمان گرفته شد.

#### سنتر MCM-41 و تهیه MCM-41 آمین دار

در این کار، MCM-41 مطابق روش گزارش شده در مرجع سنتز شد [۳۱]. ۲/۲۷ گرم اتیل آمین در ۴۲ میلی لیتر آب مقطر حل و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس ۱/۴۷ گرم سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برمید (CTABr) را کم کم و همراه با همزدن به محلول افزوده و اجازه داده شد که مخلوط حداقل به مدت نیم ساعت هم بخورد تا این که محلول شفاف شود. در ادامه ۲/۲۴ میلی لیتر (۲/۰۸۵ گرم) محلول تترا اتیل اورتوسیلیکات به صورت قطره قطره به این محلول افزوده، سپس با افزودن قطره قطره هیدروکلریک اسید pH از ۱۲ به ۸/۵ رسیده و به مدت حدود دو ساعت در دمای اتاق همزده شد تا ژل یکنواخت و همگن

شکل ۱ - مرحله‌های سنتز ترکیب‌های (a) MCM-41@NO و (b) MCM-41@N<sub>2</sub>O

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی و بررسی مشخصه‌های ساختاری جاذب‌ها

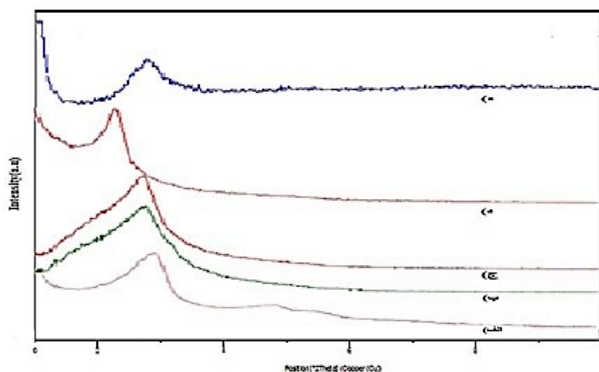
طیف FT-IR، MCM-41 سنتز شده در شکل (۲-الف) آورده شده است، که نوارها در ناحیه‌های  $3300 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3770 \text{ cm}^{-1}$  به گروه‌های هیدروکسیل سطوح MCM-41 مربوط است. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si در ناحیه حدود  $1233 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1080 \text{ cm}^{-1}$ ،  $794 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات خمشی Si-O-Si در ناحیه  $468 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی Si-O نیز در ناحیه  $981 \text{ cm}^{-1}$  دیده شد. شکل (۲-ب و ۲-ج) طیف FT-IR، MCM-41 اصلاح شده توسط ۳-آمینو پروپیل تری‌متوکسی سیلان (MCM-41@N) و ۳-آمینو اتیل تری‌متوکسی سیلان (MCM-41@N<sub>2</sub>) را نشان می‌دهد که در آن‌ها نوارهای قوی همانند MCM-41 دیده می‌شود که مشخص می‌کند که ساختار بستر MCM-41 بدون تغییر باقی‌مانده است. در شکل ۲-ب نوار جدیدی در ناحیه  $2960 \text{ cm}^{-1}$  و  $2850 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش‌های آلیفاتیک CH<sub>2</sub> زنجیر پروپیل عامل سیلانی است. ارتعاش‌های کششی گروه CH<sub>2</sub> آلیفاتیک زنجیر اتیلی و پروپیلی عامل سیلانی MCM-41@N<sub>2</sub> در ناحیه‌های حدود  $2800 \text{ cm}^{-1}$  و  $2934 \text{ cm}^{-1}$  (شکل ۲-ج) دیده می‌شود.

از محلول اولیه، محلول‌هایی با غلظت‌های گوناگون تهیه شد. غلظت یون‌های مس با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی شعله تعیین شد. تمام آزمایش‌ها حداقل دو بار انجام و از نتیجه‌های به دست آمده، میانگین‌گیری شده است. pH محلول با استفاده از محلول‌های ۰/۲ مولار NaOH و HCl تنظیم شد. پارامترهای مورد پژوهش شامل زمان لازم برای حذف یون‌های مس از محلول آبی (۱/۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه)، مقدار جاذب‌ها (۲، ۳، ۴، ۶، ۱۳، ۱۵، ۱۶ و ۲۰ میلی‌گرم)، pH (بین ۳ تا ۱۲)، دما (۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵، ۶۰، ۶۵ و ۷۰ درجه سلسیوس) و با غلظت محلول یون مس ۳ ppm مورد بررسی قرار گرفت. سامانه ناپیوسته با استفاده از ۲۵ میلی‌لیتر از محلول و همزن مغناطیسی انجام گرفت. ظرفیت جاذب q بر حسب میلی‌گرم جاذب با استفاده از معادله  $q = V\Delta C/m$  تعیین شد، که در آن V حجم فاز مایع بر حسب میلی‌لیتر، m جرم جاذب بر حسب میلی‌گرم و  $\Delta C$  به راحتی از اختلاف غلظت اولیه محلول یون مس C<sub>0</sub> و غلظت محلول باقیمانده C<sub>1</sub> پس از جذب یون‌های مس به دست می‌آید. درصد حذف به وسیله جاذب با استفاده از معادله (۱) به دست آمد که در آن میزان R بیانگر درصد حذف است.

$$R = \Delta C \times \frac{100}{C_0} \quad (1)$$

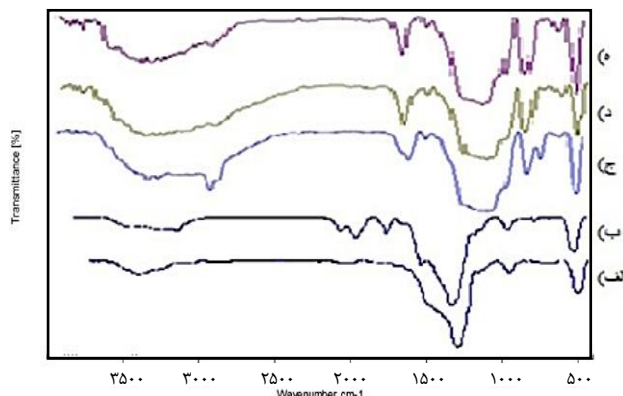
جدول ۱ - مساحت سطح (BET)، قطر روزهها (DBJH) و حجم روزهها ( $V_{total}$ ) ترکیبهای MCM-41، MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O

نمونه	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)	قطر روزهها (Å)	حجم روزهها (cm <sup>3</sup> /g)
MCM-41	۱۵۰۰	۳/۵۲	۱/۲
MCM-41@NO	۶۷۰	۲/۵	۰/۵۳
MCM-41@N <sub>2</sub> O	۷۷۰	۲/۴۲	۰/۶۶



شکل ۳ - طرح پراش پرتو ایکس (XRD) ترکیبهای الف) MCM-41، ب) MCM-41@N، ج) MCM-41@N<sub>2</sub>، د) MCM-41@NO، ه) MCM-41@N<sub>2</sub>O

MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O در شکل ۴ نشان داده شده است، هم‌دماها دارای شکل IV و لپ‌های هیستریسیس H4 می‌باشند که براساس تقسیم بندی آیوپاک از ویژگی مواد مزوروزنه است. در جدول ۱ نتیجه‌های به دست آمده از هم‌دماها جذب و واجذب که شامل قطر روزهها (DBJH)، مساحت سطح (BET) و حجم روزهها ( $V_{total}$ ) نمونه‌ها آورده شده است. نمونه‌های MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O از نظر قطر روزهها (DBJH) و مساحت سطح (BET) در مقایسه با MCM-41 کاهش نشان می‌دهند که تأییدی بر قرار گرفتن گروه‌های عاملی فورانی بر روی سطح MCM-41 است. در شکل ۵ تصویرهای به دست آمده از میکروسکپ الکترونی (SEM) نمونه‌ها نشان داده شده است. شکل ۵-الف و ۵-ب به ترتیب مربوط به نمونه MCM-41@NO پیش و پس از کاربرد آن به عنوان جاذب برای حذف یون‌های مس می‌باشد و شکل ۵-ج و ۵-د مربوط به نمونه MCM-41@N<sub>2</sub>O پیش و پس از کاربرد آن به عنوان جاذب برای حذف یون‌های مس می‌باشد. این تصویرها نشان می‌دهند که ریخت‌شناسی و ساختار مزوروزنه جاذب‌های MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O پس از استفاده از آن‌ها به عنوان جاذب تغییری نیافته است.

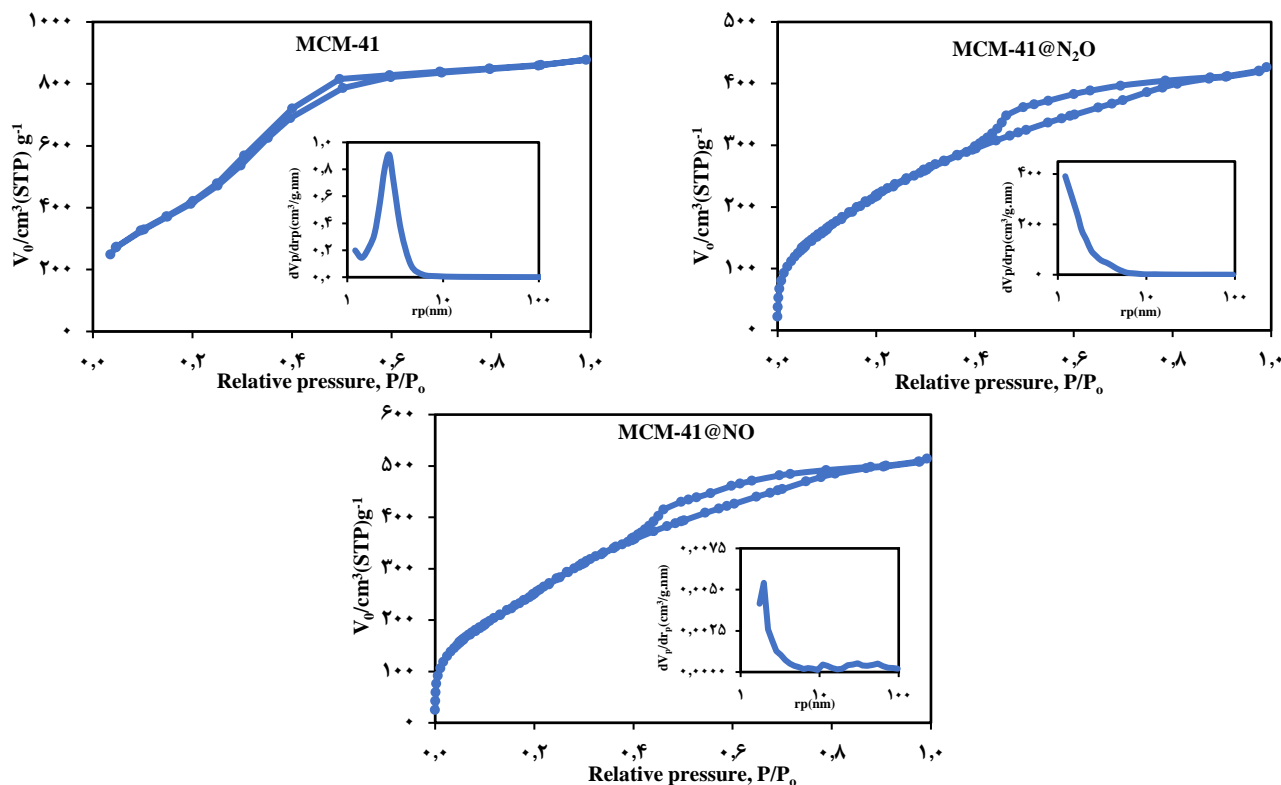


شکل ۲ - طیف FT-IR ترکیبهای الف) MCM-41، ب) MCM-41@N، ج) MCM-41@N<sub>2</sub>، د) MCM-41@NO و ه) MCM-41@N<sub>2</sub>O

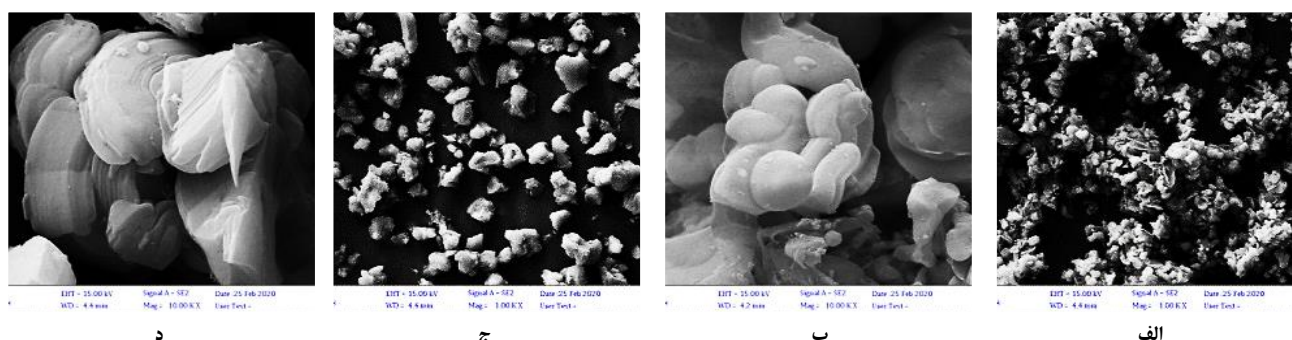
پس از واکنش تراکمی بین فورفورال و عامل آمینی موجود بر روی MCM-41@N و MCM-41@N<sub>2</sub>، یک نوار جدید در جاذب‌های MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O به ترتیب در ناحیه  $1651\text{cm}^{-1}$  و  $1637\text{cm}^{-1}$  (به ترتیب در شکل ۲-د و ۲-ه) دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی ایمینی C=N تشکیل شده در این ترکیب‌ها می‌باشد [۳۱،۳۲].

طرح پراش پرتو ایکس (XRD) زاویه پایین MCM-41 پیش و پس از اصلاح شدن با گروه‌های عاملی در شکل ۳ نشان داده شده است، طرح‌ها نشان می‌دهد که یک پیک پراش قوی در ناحیه زاویه پایین ( $2\theta = 1-3^\circ$ ) پیش و پس از اصلاح شدن دیده می‌شود که به انعکاس (۱۰۰) سلول هگزائگونال مربوط می‌شود. طرح پراش پرتو ایکس MCM-41 نشان‌دهنده پیک (۱۰۰) قوی و پیک (۱۱۰) با شدت کم‌تر است در حالی که پیک مربوط به انعکاس صفحه (۱۰۰) در MCM-41@N، MCM-41@N<sub>2</sub>، MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O حفظ شده است، سایر پیک‌ها به علت پهن‌شدگی دیده نمی‌شوند و مربوط به مشارکت گروه‌های عاملی قرار گرفته در درون کانال‌های MCM-41 می‌شود و همچنین طرح‌های پراش پرتو ایکس تأیید کننده این است که ساختار هگزائگونال روزه‌ها حفظ شده است و فرایند اصلاح بر روی چهارچوب یکپارچه MCM-41 منظم اثر نکرده است [۳۳].

برای تعیین مساحت سطح و حجم روزه‌های ترکیب‌های MCM-41، MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O آزمایش BET در دمای نیتروژن مایع (۷۶/۰۹k) انجام شد. هم‌دماهای جذب و واجذب N<sub>2</sub> برای تعیین مساحت سطح مورد استفاده قرار گرفت. هم‌دماهای جذب و واجذب نیتروژن ترکیب‌های MCM-41،



شکل ۴ - همدمای جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه روزه‌های (داخل شکل) MCM-41@N<sub>2</sub>O، MCM-41 و MCM-41@NO



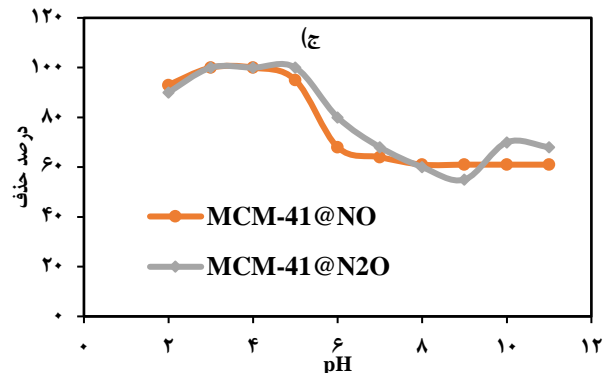
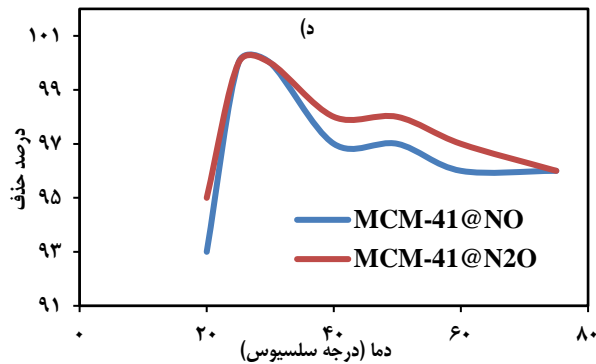
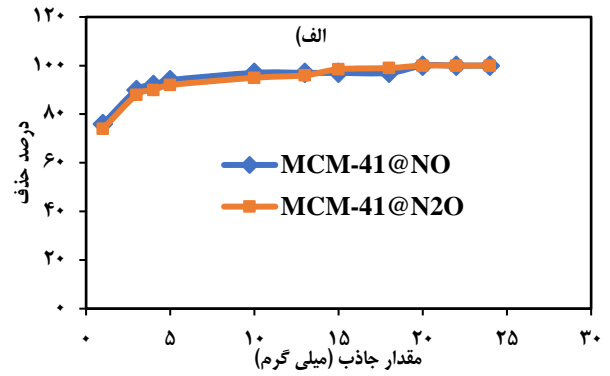
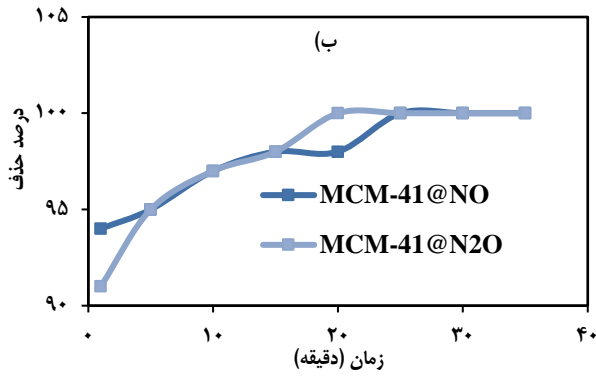
شکل ۵ - تصاویرهای FESEM جاذب‌ها، الف و ب) نمونه MCM-41@NO پیش و پس از استفاده به عنوان جاذب ج و د) نمونه MCM-41@N<sub>2</sub>O پیش و پس از استفاده به عنوان جاذب

### بررسی پارامترهای موثر در جذب یون‌های مس به وسیله جاذب‌ها

#### اثر مقدار جاذب

شکل ۶- الف تأثیر مقدار جاذب بر میزان حذف یون‌های مس را با استفاده از هر دو جاذب MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش مقدار جاذب، میزان حذف یون‌های مس افزایش یافته و مقدار بهینه برای حذف یون‌های مس، ۲۰ mg به دست آمد. علت افزایش راندمان با افزایش مقدار جاذب به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب، مکان‌های جذبی فعال

بیشتری از جاذب در اختیار یون‌های مس قرار می‌گیرد و در نتیجه مقدارهای بیش‌تری از یون‌های مس، جذب می‌شوند. ولی پس از حد مشخصی تعداد مکان‌ها، از مقدار یون‌ها بیشتر شده و افزایش مقدار جاذب تأثیری بر راندمان حذف نخواهد داشت. ظرفیت جاذب‌ها نسبت به یون مس (II) برابر (۳/Amg/g) می‌باشد که در مقایسه با ظرفیت جاذب غشای فیلم نازک کامپوزیتی از MCM-41 آمین‌دار (۳/Ymg/g) نتیجه‌های همانندی به دست آمده است. برتری جاذب‌های نوین سنتز شده، سادگی تهیه و استفاده دوباره آن‌ها می‌باشد [۳۵].



شکل ۶- اثر تغییرهای الف) مقدار جاذب، ب) زمان، ج) pH و د) دما در میزان جذب یون‌های مس با استفاده از جاذب‌های MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O

کاهش می‌یابد که منجر به کاهش عملکرد جاذب در حذف یون‌های مس می‌شود. pH های بالاتر از ۷ به دو دلیل مورد توجه نیست: دلیل اول این که در محیط قلیایی، پیوند Si-O-Si در مزوروزنه‌های سیلیسی اصلاح شده، به وسیله یون‌های هیدروکسید شکسته می‌شوند و دلیل دیگر این که، به علت تشکیل هیدروکسیدهای مس در محیط قلیایی، غلظت مس آزاد در محیط کم شده و راندمان حذف یون‌های مس کاهش می‌یابد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده بیش‌ترین راندمان حذف در بازه pH ۵ تا ۶ برای جاذب MCM-41@NO و ۴ تا ۶ برای جاذب MCM-41@N<sub>2</sub>O به دست آمده است. در نتیجه pH بهینه برای هر دو جاذب، ۵ انتخاب شد.

#### اثر دما

بررسی اثر دما بر حذف یون‌های مس توسط جاذب‌ها در شکل ۶-د نشان داده شده است. مطابق با شکل بهترین دما برای حذف یون‌های Cu<sup>2+</sup> از محلول‌های آبی توسط جاذب‌ها دمای ۲۵°C است که با افزایش دما مقدار جذب یون‌های Cu<sup>2+</sup> توسط جاذب‌ها کاهش می‌یابد.

#### بازیابی جاذب‌ها و پایداری آن‌ها

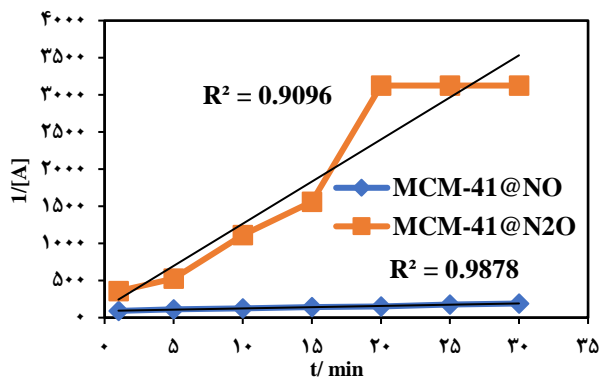
به منظور بازیابی و استفاده دوباره از جاذب‌ها، آزمایش‌های

#### اثر زمان

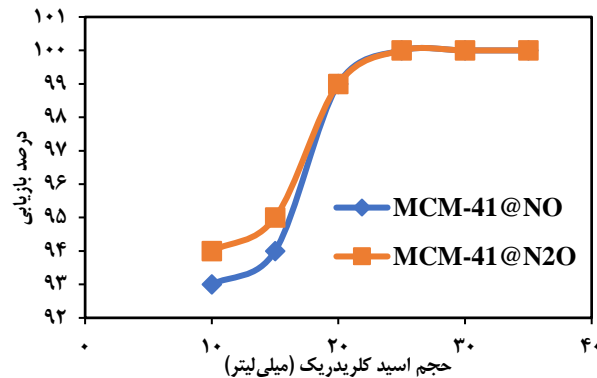
نتیجه‌های به دست آمده از تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف یون‌های مس توسط جاذب‌ها در شکل ۶-ب نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، میزان حذف یون‌های مس افزایش می‌یابد. در مرحله‌های اولیه تعداد سایت‌های خالی در دسترس زیاد است ولی با گذشت زمان، اشغال سایت‌های خالی باقی‌مانده، مشکل می‌شود زیرا بین یون‌های مس جذب شده روی جاذب و یون‌های مس محلول در آب، دافعه یونی به وجود می‌آید. زمان بهینه برای جاذب MCM-41@N<sub>2</sub>O، ۲۰ دقیقه و برای جاذب MCM-41@NO، ۲۵ دقیقه است.

#### اثر pH

نتیجه‌های به دست آمده از بررسی اثر pH بر میزان حذف یون‌های مس توسط جاذب‌ها در شکل ۶-ج نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در pH های کمتر، شاید به دلیل افزایش غلظت پروتون، H<sup>+</sup> با Cu<sup>2+</sup> رقابت کرده و منجر به پروتونه شدن اتم‌های نیتروژن و اتم‌های اکسیژن حلقه فورالی روی جاذب‌ها می‌شود. بنابراین با کاهش بر هم‌کنش جاذب با یون‌های مس، پایداری کمپلکس تشکیل شده بین جاذب و یون‌های مس نیز



شکل ۹ - نمودار سینتیکی مرتبه دوم برای هر دو جاذب



شکل ۷ - تأثیر حجم هییدروکلریک اسید ۱M در بازیابی جاذب‌های MCM-41@N<sub>2</sub>O و MCM-41@NO

مرتبه اول (معادله ۲) و مرتبه دوم (معادله ۳)، نمودارهای سینتیکی مرتبه اول، شکل ۸، و مرتبه دوم، شکل ۹، مربوط به جذب  $Cu^{+2}$  بر سطح جاذب‌های MCM-41@N<sub>2</sub>O و MCM-41@NO در دمای ۲۵°C رسم شده‌اند.

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - Kt \quad (2)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2Kt \quad (3)$$

در معادله‌های ۲ و ۳، K ثابت سرعت فرایند جذب، [A] غلظت یون مس باقی‌مانده در محلول در زمان t که از معادله (۴) به دست می‌آید و [A]<sub>0</sub> غلظت اولیه یون‌های مس در محلول است.

$$[A] = [A]_0 - (\text{مقدار یون مس جذب شده}) \quad (4)$$

با استفاده از شیب نمودارها، مقدار ثابت سرعت در دمای ۲۵°C به دست آمده و در جدول ۲ گزارش شده است.

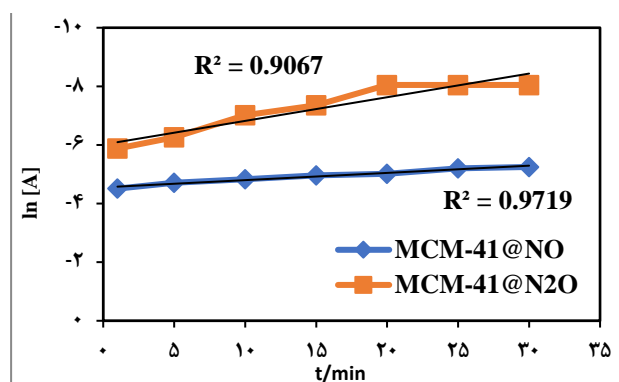
مقایسه رگرسیون نمودار خطی، بهترین روش در بررسی انطباق رفتار یک فرایند با معادله خطی است [۳۶]. مقدارهای رگرسیون خطی ( $R^2$ ) و ثابت سرعت در نمودارهای مربوط به هر دو جاذب MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O در جدول ۲ نشان می‌دهد که سینتیک جذب در هر دو جاذب، از مرتبه دوم پیروی می‌کند.

#### هم‌دماهای جذب سطحی

هم‌دماهای جذب سطحی بر اساس معادله‌های هم‌دمای لانگمیر<sup>۱</sup> (معادله (۵)) و فروندلیچ<sup>۲</sup> (معادله (۶)) در دمای ثابت ۲۵°C، در شکل ۱۰ داده شده است.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_1 \cdot q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (5)$$

(۱) Langmuir Isotherm



شکل ۸ - نمودار سینتیکی مرتبه اول برای هر دو جاذب

واجذب یون‌های مس از روی جاذب انجام شد، بدین منظور حجم‌های گوناگون از هییدروکلریک اسید یک مولار برای بازیابی جاذب و واجذب یون‌های مس از روی جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۷ نشان می‌دهد که مقدار ۲۵mL از اسید برای واجذب کامل یون‌های مس کافی می‌باشد. حجم‌های کمتر توانایی واجذب کامل را ندارند و حجم‌های بالاتر از ۲۵mL نیز به دلیل کاهش فاکتور تغلیظ انتخاب نشده‌اند. فرایند جذب و واجذب سه بار تکرار شد و پس از هر مرحله واجذب، جاذب‌ها با آب دوبار تقطیر شده شسته شدند و دوباره برای حذف یون‌های مس مورد استفاده قرار گرفتند نتیجه نشان داد که ظرفیت جاذب پس از سه بار استفاده متوالی کاهش محسوسی نداشت.

#### بررسی سینتیک واکنش‌ها

##### مرتبه واکنش

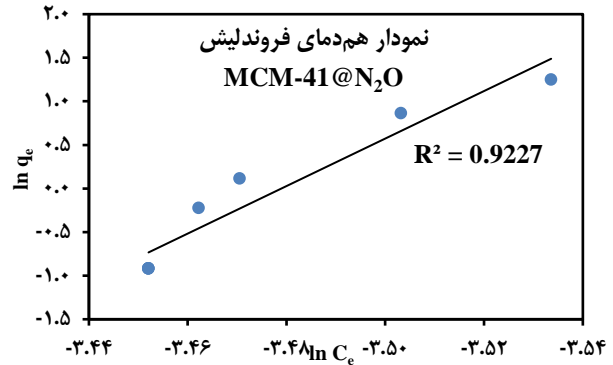
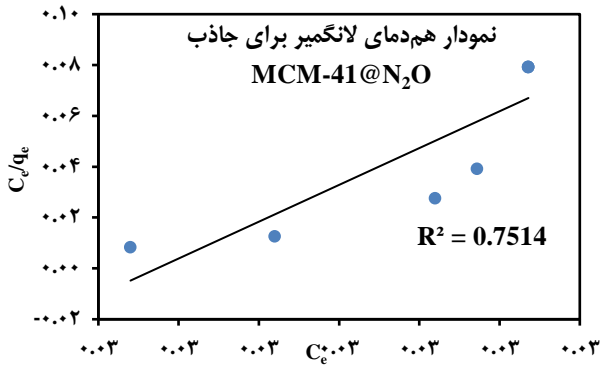
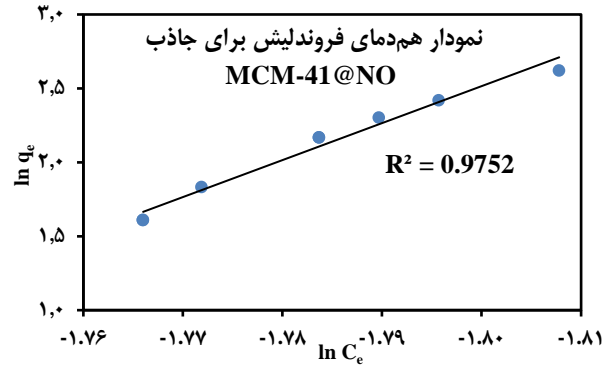
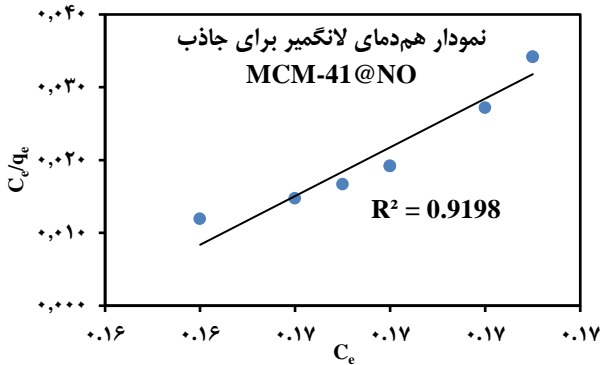
برای ارزیابی سینتیک جذب، با استفاده از معادله‌های سینتیکی

(۲) Freundlich Isotherm



جدول ۲ - مقادارهای ثابت سرعت جذب یوهای مس بر سطح جاذب در ۲۵°C

جاذب	مرتبه اول		مرتبه دوم	
	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (L/mol.min)
MCM-41@NO	۰/۹۷۱۹	۳/۴۷×۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۹۸۷۸	۱/۶۷۴
MCM-41@N <sub>2</sub> O	۰/۹۰۶۷	۸۰/۷×۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۹۰۹۶	۵۶/۷



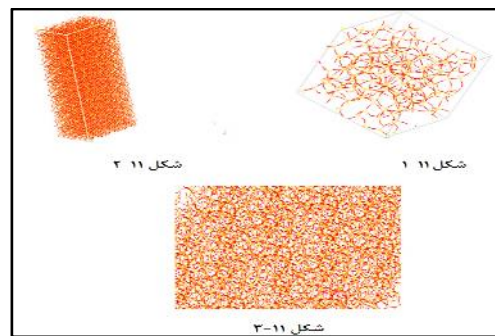
شکل ۱۰ - نمودارهای همدمای لانگمیر و فروندلیش برای جاذب‌های MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O

$$q_e = \frac{\text{حجم محلول} \times (C_0 - C_e)}{\text{وزن جاذب}} \quad (۷)$$

مقدارهای برازش خطی R<sup>2</sup> در نمودارهای هم‌دما نشان می‌دهد که فرایند جذب سطحی در هر دو جاذب، از همدمای فروندلیچ پیروی می‌کند.

### محاسبه‌های مکانیک مولکولی

در این پژوهش، شبیه‌سازی ساختار MCM-41، با استفاده از ساختار SiO<sub>2</sub>\_21A\_3d (شکل ۱۱-۱) موجود در بانک اطلاعاتی نسخه ۶ نرم افزار متریال استودیو<sup>۱</sup> انجام پذیرفته است [۳۷]. پس از ساخت سوپر سل متقارن، گروه‌های Si(OH)<sub>3</sub> به ساختار اتصال داده می‌شود تا MCM-41 به صورت شکل ۱۱-۲ ایجاد شود. شکل ۱۱-۳، ساختار را با بزرگ‌نمایی نشان می‌دهد.

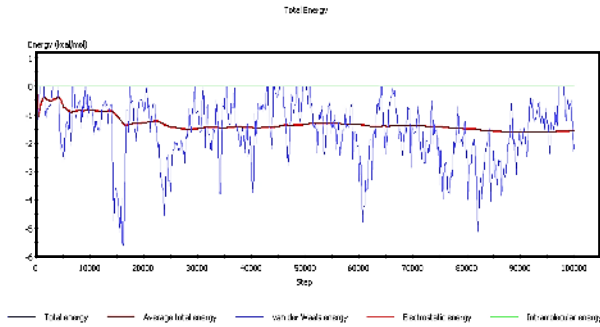


شکل ۱۱ - شبیه‌سازی ساختار MCM-41 با نرم افزار متریال استودیو

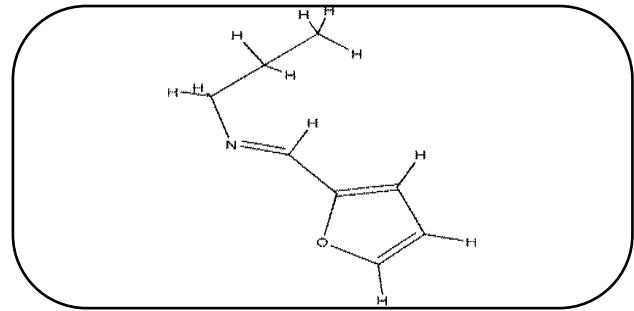
$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۶)$$

q<sub>m</sub> ظرفیت جذبی بیشینه تئوری  $q_m = \frac{\text{mg جذب شونده}}{\text{g جاذب}}$ ، C<sub>0</sub> غلظت اولیه و C<sub>e</sub> غلظت جذب شونده در زمان t است.

(۱) Materials Studio 6.0

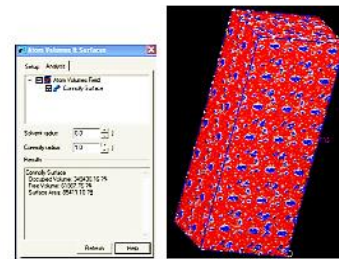


شکل ۱۴ - نمودار انرژی کل در مرحله‌های شبیه‌سازی



شکل ۱۲ - گروه عاملی که جایگزین OH شده است

جذب یون  $\text{Cu}^{2+}$  محلول در حلال آب با مدل SCRF، بر سطح MCM-41@NO نیز به روش مونت کارلو (GCMC) با روش متروپولیس و میدان نیروی compass و پودمان sorption بررسی شده است. شعاع کات آف<sup>۳</sup> در محاسبه‌ها  $2/5 \text{ \AA}$  منظور شده است. پارامترهای برهمکنش و اندروالسی<sup>۴</sup> سطحی یون‌های فلزی به خوبی با پتانسیل لنارد-جونز<sup>۵</sup> ۱۲-۶ قابل ارزیابی است.



شکل ۱۳ - شمایی از محاسبه حجم روزنه‌ها در ساختار

$$\phi_{LJ}(r) = 4 \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (۸)$$

در معادله ۸،  $r$  فاصله بین ذره‌های جذب‌شونده  $i$  و سطح جذب  $j$ ،  $\sigma_{ij}$  قطر برخورد و  $\varepsilon_{ij}$  عمق چاه انرژی پتانسیل لنارد-جونز است. پارامترهای لنارد-جونز برای برهمکنش بین سطح جذب و جذب‌شونده از قاعده‌های ترکیب لورنتس-برتوله<sup>۶</sup> طبق معادله‌های (۹) و (۱۰) به دست آمده‌اند [۴۰].

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (۹)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2} \quad (۱۰)$$

در این پژوهش، بر اساس مقادیر جذب شونده و جذب در بخش تجربی (محلول  $\text{Cu}^{2+}$  با مقیاس ppm و مقدار جذب با مقیاس mg) کسرهای مولی در محاسبه‌های مکانیک ملکولی، به نسبت  $\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{MCM-41}} = \frac{0.001}{1}$  در نظر گرفته شده‌اند.

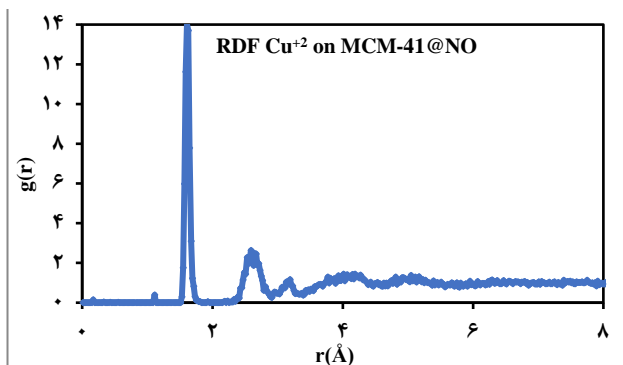
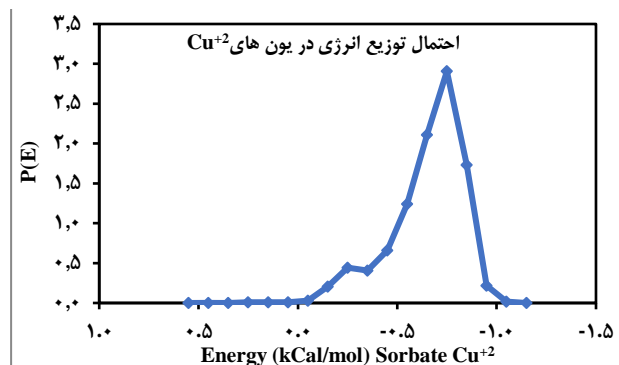
شکل‌های ۱۴، ۱۵ و ۱۶ به ترتیب مربوط به نمودار انرژی کل در مرحله‌های شبیه‌سازی، احتمال توزیع انرژی<sup>۷</sup> و تابع توزیع شعاعی RDF<sup>۸</sup> یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  محلول در آب بر سطح MCM-41@NO است. مطابق شکل ۱۴ نمودار انرژی پس از حدود ۳۰۰۰ مرحله

بهینه‌سازی MCM-41 به روش مونت کارلو (GCMC)<sup>۱</sup> به مدت ۵۰ پیکوثانیه در ۲۹۸ کلین با NVT (تعداد مولکول‌های ثابت  $N$ ، حجم ثابت  $V$  و دمای ثابت  $T$ ) و میدان نیروی یونیورسال<sup>۲</sup> انجام شده است. میدان نیروی مناسب می‌تواند نیروهای بین مولکولی و درون مولکولی را تفسیر کند [۳۸]. برای هر محاسبه بهینه‌سازی، ۱۰<sup>۵</sup> کنفی گراسیون برای رسیدن به پایداری و تعادل در نظر گرفته شد. از اولین کنفی گراسیون‌ها تا رسیدن به تعادل صرف نظر شده است و از بقیه کنفی گراسیون‌ها برای ارزیابی متوسط ویژگی‌های مجموعه استفاده شده است. دانسیته ساختار MCM-41 در این محاسبه‌ها  $2/2 \text{ g/Cm}^3$  به دست آمده است که به همگرایی خوبی با مقدار واقعی آن ( $2 \text{ g/Cm}^3$ ) رسیده است [۳۹] و نشان از درستی محاسبه بهینه‌سازی دارد. از جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل در MCM-41، با عامل داده شده در شکل ۱۲ ساختار MCM-41@NO به دست می‌آید.

شکل ۱۳ شمایی از محاسبه حجم روزنه‌ها در ساختار MCM-41@NO را نشان می‌دهد. حجم روزنه‌های محاسبه شده برای این ساختار  $0/55 \text{ cm}^3/\text{g}$  به دست آمده است که با مقدار تجربی حجم روزنه‌ها  $0/53 \text{ cm}^3/\text{g}$  در جدول ۱، تطابق خوبی دارد و دلیل بر درستی شبیه‌سازی است.

(۱) Grand Canonical Monte Carlo  
(۳) Cutoff  
(۵) Lennard-Jones  
(۷) Probability of Energy Distribution

(۲) Universal Force field  
(۴) Van der Waals  
(۶) Lorentz-Berthelot mixing rules  
(۸) Radial Distribution Function (RDF)

شکل ۱۶ - تابع توزیع شعاعی یون‌های  $\text{Cu}^{+2}$  بر سطح MCM-41@NOشکل ۱۵ - احتمال توزیع انرژی یون‌های  $\text{Cu}^{+2}$  محلول در آب

بستگی دارد. با افزایش در جذب و زمان تماس میزان حذف یون‌های مس نیز افزایش می‌یابد، ولی با افزایش دما میزان حذف کاهش می‌یابد. همچنین در پایان فرایند جذب، بازیابی جاذب‌ها و یون‌ها با شستشوی ساده در محلول اسیدی انجام پذیرفت. ارزیابی مدل‌های هم‌دمای و سینتیکی نشان داد که جذب سطحی با استفاده از این دو جاذب، از مدل فروندلیش و سینتیک مرتبه دو پیروی می‌کنند. از محاسبه‌های مکانیک ملکولی نتیجه شده است که یون‌های مس در فاصله ۱/۶۳ آنگستروم از سطح جاذب MCM-41@NO و با انرژی ۰/۷۵ kCal/mol بیشترین احتمال توزیع را نشان می‌دهند.

به تعادل رسیده است. شکل ۱۵ نمایانگر احتمال توزیع انرژی در یون‌های مس جذب شده بر سطح جاذب است. تعداد بیشتری از یون‌های مس، دارای انرژی ۰/۷۵ کیلوکالری بر مول هستند. نمودار تابع توزیع شعاعی در شکل ۱۶ نشان می‌دهد که بیش‌ترین انباشتگی یون‌های مس در فاصله ۱/۶۳ آنگستروم از سطح جاذب MCM-41@NO است. بنابراین یون‌های مس با انرژی ۰/۷۵ kCal/mol بیش‌ترین احتمال توزیع را در فاصله ۱/۶۳ Å از سطح جاذب دارند.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه کارایی جاذب‌ها MCM-41@NO و MCM-41@N<sub>2</sub>O برای حذف یون‌های مس از محلول آبی که برای نخستین بار تهیه شده است، به روش تجربی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. میزان حذف یون‌های مس با استفاده از این دو جاذب به پارامترهایی مانند مقدار جاذب، زمان تماس، pH محلول و دما

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۰۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۲۶

### مراجع

- [۱] اسلامی ب.، احسانی نمین پ.، قاسمی ا.، عزیزی ح.، کرابی م.، بررسی جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه کیتوسان / نانو صفحه‌های گرافن اصلاح شده با تری‌اتیل آمین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۶: ۱۱۵ تا ۱۲۵ (۱۳۹۶).
- [2] Hait-Darshan R., Babushkin T., Malik Z., Regulation of Heme Synthesis and Proteasomal Activity by Copper: Possible Implications for Wilson's Disease, *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.*, **28(3)**: 209-221 (2009).
- [3] Veli S., Alyuz B., Adsorption of Copper and Zinc from Aqueous Solutions by Using Natural Clay, *Journal of Hazardous Materials*, **149(1)**: 226-233 (2007).
- [4] Al-Saydeha S.A., El-Naasa M.H., Zaidi S.J., Copper Removal from Industrial Wastewater: A Comprehensive Review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **56**: 35-44 (2017).

- [5] Pérez-Quintanilla D., Snchez A., del Hierro I., Fajardo M., Sierra I., Preparation, Characterization, and Zn<sup>2+</sup> Adsorption Behavior of Chemically Modified MCM-41 with 5-Mercapto-1-Methyltetrazole, *Journal of Colloid and Interface Science*, **313(2)**: 551-562 (2007).
- [6] Amini M., Younesi H., Bahramifar N., Statistical Modeling and Optimization of the Cadmium Biosorption Process in an Aqueous Solution using *Aspergillus Niger*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **337(1)**: 67-73 (2009).
- [7] Heidari A., Younesi H., Mehraban Z., Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a Ternary Aqueous Solution by Amino Functionalized Mesoporous and Nano Mesoporous Silica, *Chemical Engineering Journal*, **153(1)**: 70-79 (2009).
- [8] Walcarius A., Mercier L., Mesoporous Organosilica Adsorbents: Nanoengineered Materials for Removal of Organic and Inorganic Pollutants, *Journal of Materials Chemistry*, **20**: 4478-4511 (2010).
- [9] Lim M.H., Stein A., Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic-Organic Hybrid Mesoporous Materials, *Chemistry of Materials*, **11(11)**: 3285-3295 (1999).
- [10] Reddy D.H.K., Lee S.M., Application of Magnetic Chitosan Composites for the Removal of Toxic Metal and Dyes from Aqueous Solutions, *Adv. Colloid Inter. Sci*, **202**: 68-93 (2013).
- [۱۱] حقیقی اصل ع.، احمدپور ا.، فلاح ن.، سنتز نانو دی اکسید تیتانیم دوپ شده با نیتروژن به منظور مدل سازی تصفیه کاتالیستی نوری پساب اسپنت کاستیک صنایع پتروشیمی در نور مرئی با استفاده از روش طراحی آزمایش، *مجله شیمی کاربردی*، (۱۲) ۴۲: ۲۵۳ تا ۲۸۶ (۱۳۹۶).
- [۱۲] زوار موسوی ح.، لطفی ز.، جذب یون های فلزی سنگین بر روی خاکستر برگ زیتون: مطالعه هم‌دما و سینتیک، *مجله شیمی کاربردی*، (۷) ۲۳: ۴۹ تا ۵۶ (۱۳۹۱).
- [۱۳] نبوی س.ر.، شمسی م.، تهیه و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن اکسید و بررسی کارایی آن در حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی، *مجله شیمی کاربردی*، ویژه نامه دومین سمینار شیمی کاربردی، ۲۹ تا ۴۱ (۱۳۹۷).
- [۱۴] اولاد ع.، باستانیان م.، بخت خوش حق ۵.، بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط نانوکامپوزیت نشاسته-مونت موریلونیت/پلی آنیلین، *مجله شیمی کاربردی*، ویژه نامه دومین سمینار شیمی کاربردی، ۵۷ تا ۷۱ (۱۳۹۷).
- [15] Anbia M., Lashgari M., Synthesis of Amino-Modified Ordered Mesoporous Silica as a New Nano Sorbent for the Removal of Chlorophenols from Aqueous Media, *Chemical Engineering Journal*, **150(3)**: 555-560 (2009).
- [۱۶] حسنی نژاد درزی س.ک.، رضوانی ر.، پورعلی س.م.، الکترواکسایش فرمالدهید با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوزئولیت MCM-41 دارای نقره، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۷: ۵۱ تا ۶۱ (۱۳۹۷).
- [17] Mathew A., Parambadath S., Kim S.Y., Min Ha H., Ha C.S., Diffusion Mediated Selective Adsorption of Zn<sup>2+</sup> from Artificial Seawater by MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials*, **229**: 124-133 (2016).

- [18] Fellenz N., Perez-Alonso F.J., Martin P.P., García-Fierro J.L., Bengoa J.F., Marchetti S.G., Rojas S., Chromium (VI) Removal from Water by Means of Adsorption-Reduction at the Surface of Amino-Functionalized MCM-41 Sorbents, *Microporous and Mesoporous Materials*, **239**: 138-146 (2017).
- [19] Thakur A.K., Nisola G.M., Limjoco L.A., Parohinog K.J., Torrejos R.E.C., Shahi V.K., Chung W.J., Polyethylenimine-Modified Mesoporous Silica Adsorbent for Simultaneous Removal of Cd(II) and Ni(II) from Aqueous Solution, *J. Ind. Eng. Chem*, **49**: 133-144 (2017).
- [20] Zhang H., Sun H., Zhang D., Zhang W., Chen S., Li M., Liang P., Nanoconfinement of Ag Nanoparticles Inside Mesoporous Channels of MCM-41 Molecule Sieve as a Regenerable and H<sub>2</sub>O Resistance Sorbent for Hg<sup>0</sup> Removal in Natural Gas, *Chemical Engineering Journal*, **361**: 139-147 (2019).
- [21] Song H., You J.A., Chen C., Zhang H., Zhen Ji X., Li C., Yang Y., Xu N. I., Huang J., Manganese Functionalized Mesoporous Molecular Sieves Ti-HMS as a Fenton-Like Catalyst for Dyes Wastewater Purification by Advanced Oxidation Processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4(4)**: 4653-4660 (2016).
- [22] Martin P.P., Agosto M.F., Bengoa J.F., Fellenz N.A., Zinc and Chromium Elimination from Complex Aqueous Matrices using a Unique Aminopropyl-Modified MCM-41 Sorbent: Temperature, Kinetics and Selectivity Studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5(1)**: 1210-1218 (2017).
- [23] Cui H.Z., Li Y.L., Liu S., Zhang J.F., Zhou Q., Zhong R., Yang M.L., Hou X.F., Novel Pb(II) Ion-Imprinted Materials based on Bis-Pyrazolyl Functionalized Mesoporous Silica for the Selective Removal of Pb(II) in Water Samples, *Microporous and Mesoporous Materials*, **241**: 165- 177 (2017).
- [24] Zhang S., Perez-Page M., Guan K., Yu E., Tringe J., Castro R. Faller R.H.R., Stroeve P., Response to Extreme Temperatures of Mesoporous Silica MCM-41: Porous Structure Transformation Simulation and Modification of Gas Adsorption Properties, *Langmuir*, **32(44)**: 11422-11431 (2016).
- [25] Nikmaram F.R., A Comparative Study of the Radial Distribution of Hydrogen on C<sub>20</sub>, C<sub>19</sub>Si, and C<sub>19</sub>B Cage Fullerenes: A Monte Carlo Simulation, *Journal of Structural Chemistry*, **57(3)**: 614-617 (2016).
- [26] Jing Yu., Wei Li., Wang Yundong., Yangxin.Yu., Molecular Simulation of MCM-41: Structural Properties and Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Flue Gas, *Chemical Engineering Journal*, **220(15)**: 264-275 (2013).
- [27] مجیدی ر، منصورى خ، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جذب مخلوط اکسیژن و نیتروژن روی نانومخروط و نانولوله کربنی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶(۳): ۱۳۳ تا ۱۴۱ (۱۳۹۶)**.
- [28] LIANG S., XU J., CHEN J., Study on Adsorption of Water in MCM41 Containing Metal Ions by Molecular Dynamic Simulations, *J. of Thermal Science*, **13(2)**: 187-192 (2004).

- [29] Li P., Merz K.M., [Metal Ion Modeling using Classical Mechanics](#), *Chem. Rev.*, **117(3)**: 1564-1686 (2017).
- [۳۰] عبدالی ن.، مرجانی ا.، حذف یون‌های روی و مس با زئولیت‌ها: مطالعه شبیه‌سازی دینامیکی مولکولی، تشریح شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۹: ۱ تا ۷ (۱۳۹۷).
- [31] Zarei G., Zonouzi F., [Immobilization of Cobaloxime on MCM- 41](#), *J. Appl.Chem. Res*, **8(2)**: 37-45 (2014).
- [32] Abrantes M., Sakthivela A., Ramao C.C., Kuhn F.E., [A Chiral Menthyl Cyclopentadienyl Molybdenum Tricarbonyl Chloro Complex: Synthesis, Heterogenization on MCM-41/MCM-48 and Application in Olefin Epoxidation Catalysis](#), *Journal of Organometallic Chemistry*, **691(14)**: 3137-3145 (2006).
- [33] Kureshy R., Ahmad I., Khan N.H., Abdi S., Singh S., Pandia P., Jasra R., [New Immobilized Chiral Mn\(III\) Salen Complexes on Pyridine N-Oxide-Modified MCM-41 as Effective Catalysts for Epoxidation of Nonfunctionalized Alkenes](#), *Journal of Catalysis*, **235(1)**: 28-34 (2005).
- [34] Oliveira P., Machado A., Ramos A.M., Fonseca I., Braz Fernandes F.M., Botelho do Rego A.M., Vital J., [MCM-41 Anchored Manganese Salen Complexes as Catalysts for Limonene Oxidation](#), *Micropor. Mesopor. Mater.*, **120(3)**: 432-440 (2009).
- [35] Zhang S., Perez-Page M., Guan K., Yu E., Tringe J.W., Castro R.H.R., Faller R., Stroeve P., [Response to Extreme Temperatures of Mesoporous Silica MCM-41: Porous Structure Transformation Simulation and Modification of Gas Adsorption Properties](#), *Langmuir*, **32(44)**: 11422-11431 (2016).
- [36] Sheshmani S., Falahat B., Nikmaram F.R., [Preparation of Magnetic Graphene Oxide-Ferrite Nanocomposites Foroxidative Decomposition of Remazol Black B](#), *International Journal of Biological Macromolecules*, **97**: 671-678 (2017).
- [37] [Materials Studio v6.0.0](#), Copyright 2011, Accelrys Software Inc.
- [۳۸] جلیلی س.ا.، "شبیه‌سازی رایانه‌ای (دینامیک ملکولی و مونت کارلو)" انتشارات دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ص ۴۶ (۱۳۹۰).
- [39] Cieslaab U., Schüth F., [Ordered Mesoporous Materials](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **72(2)**: 131-149 (1999).
- [۴۰] جلیلی س.ا.، "شبیه‌سازی رایانه‌ای (دینامیک ملکولی و مونت کارلو)"، انتشارات دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ص ۹۱ (۱۳۹۰).