

حذف یون فلزهای سنگین Pb^{2+} و Cd^{2+} از آب با نانو مواد متخلخل

مهدی اسدی*⁺، سهیلا آزرده

دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: در این مطالعه از نانو مواد متخلخل MCM-41، SBA-15 و گونه اصلاح شده آن‌ها برای حذف یون‌های سرب و کادمیوم از آب استفاده شد. ویژگی‌های نانو مواد متخلخل توسط SEM، XRD، BET و FT-IR بررسی شد، همچنین غلظت یون‌های سرب و کادمیوم توسط AAS اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های آنالیز سطح سنجی نشان داد شکل هم‌دمای نمونه‌ها از نوع IV می‌باشد. در این مطالعه پارامترهای میزان جاذب، تغییرهای pH و زمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد راندمان جذب سرب توسط نمونه‌های سنتز شده بیشتر از جذب کادمیوم است، همچنین حضور گروه آمینی در ساختار مزو متخلخل راندمان جذب را افزایش می‌دهد. تکرارپذیری جذب توسط نمونه‌های سنتز شده در چهار مرحله انجام شد و نتیجه‌ها نشان داد جذب تغییر چندانی نداشته و این امر تکرارپذیری جاذب‌ها را تأیید می‌کند. همچنین الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه بازیافتی NH₂-MCM-41 نشان می‌دهد ساختار پس از فرایند جذب حفظ شده است.

واژه‌های کلیدی: فلزهای سنگین؛ جذب سطحی؛ مزو متخلخل؛ گروه آمینی.

KEYWORDS: Heavy metals; Adsorption; Mesoporous; Amine group.

مقدمه

دباغی، نساجی، کاغذ سازی و سایر صنایع همانند که با دفع و انتشار عنصرهایی همچون کادمیوم، جیوه، نیکل، سرب، کروم، مس، نقره در محیط زیست باعث آلودگی می‌شود. فلزهای سنگین از اجزای بیوسفر^(۱) (کره زیستی) هستند و به طور طبیعی در خاک و گیاهان نیز یافت می‌شوند [۳]. این فلزها افزون بر این که برای سلامتی انسان‌ها خطرناک است، جز منابع تجدیدناپذیر به شمار می‌آیند [۳]. بیش‌تر فلزهای سنگین در واکنش‌های زیستی، با ورود به سلول‌های جانداران زنده باعث جلوگیری برخی واکنش‌های شیمیایی زیستی سلول‌ها شده و سبب کاهش راندمان تصفیه و در موردهای حاد، باعث توقف فعالیت‌های زیستی سامانه‌های تصفیه‌ای می‌شود [۵]. سرب و کادمیوم از فلزهایی هستند که عارضه‌های ناخوشایند بسیاری را برای سلامت انسان بر جای می‌گذارد. به طور متوسط تخمین زده می‌شود

فلزهای سنگین به دسته‌ای از عنصرهای فلزی اطلاق می‌شوند که دارای وزن ویژه (چگالی اتمی) بزرگ‌تر از 6 g/cm^3 [۱] و جرم اتمی بیش‌تر از $55/8 \text{ g/mol}$ باشند [۲]. وجود برخی از آن‌ها در مقادیر جزئی در جیره غذایی انسان و سایر جاندارها لازم است به همین دلیل به آن‌ها عنصرهای ضروری گفته می‌شود. مقدار این عنصرها در غلظت‌های بیش از حد مجاز افزون بر این که عارضه‌های گوناگونی برای انسان و سایر جاندارها ایجاد کرده، آلودگی و خطرهای زیست محیطی را نیز به همراه دارد. فلزهای سنگین شامل جیوه، آرسنیک، کادمیوم، سرب، نیکل، مس، آهن، کروم، وانادیم و غیره می‌باشند که دارای نقطه‌های جوش متفاوتی هستند. از جمله منابع آلاینده محیط زیست در ارتباط با فلزهای سنگین عبارتند از: صنایع فلزی، ریخته‌گری، آبکاری، رنگ سازی، باتری سازی،

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mehdi.asadi_66@yahoo.com

(۱) Biosphere

با سنتز و استفاده از نانو ذره‌های مغناطیسی آهن نخست آلودگی سرب پساب ساختگی مورد بررسی قرار گرفته و سپس پساب کارخانه باتری‌سازی به عنوان نمونه مورد آزمایش قرار گرفت. همچنین با تغییر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی همچون pH، دما، میزان نانوذره‌ها و غلظت اولیه سرب منحنی‌های هم‌دمای جذب فروندلیچ و لانگمویر رسم شد. نتیجه این پژوهش بیانگر درصد حذف بالای سرب از پساب واقعی (با راندمان ۷۰٪) در pH اسیدی (۵/۵ تا ۶) و دمای محیط می‌باشد [۱۹].

با توجه به نیاز به حذف یا کاهش میزان سرب و کادمیوم از آب، روش‌های متفاوتی ارائه و بررسی شده است ولی با توجه به زمان‌بر بودن و هزینه بالای انجام این روش‌ها باعث شده پژوهشگران به دنبال ارائه روش‌های ساده‌تر و کم هزینه باشند. در این مطالعه برای جذب سرب و کادمیوم از روش جذب سطحی توسط نانو مواد متخلخل^(۴) استفاده شده است.

از مهم‌ترین ویژگی‌های مواد نانومتخلخل سطح ویژه‌ی بالا، گزینش پذیری، شکل و اندازه این مواد است که سبب کاربردهای فراوان کاتالیستی، تصفیه و جداسازی شده و نقش آن‌ها را در نانوفناوری پررنگ‌تر کرده است. در این مطالعه، برای جداسازی و حذف یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} از نمونه‌های آبی، از مزومتخلخل MCM-41، SBA-15 و نمونه‌های عامل‌دار شده با گروه آمینی ($-NH_2$) استفاده شده است.

بخش تجربی

مواد مورد نیاز

نیتریک اسید، سرب نیترات، کادمیوم نیترات، سدیم هیدروکسید، ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB)^(۵)، سورفکتانت پلورونیک P-123، تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS)^(۶)، متانول، هیدروکلریدریک اسید، N-3-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS)^(۷)، n-هگزان، تولوئن.

تهیه محلول‌ها و استانداردها

برای تهیه محلول ۱۰۰۰ ppm Pb^{2+} و Cd^{2+} ، مقدار مناسب از نمک سرب نیترات و کادمیوم نیترات به دقت وزن شده، و با آب مقطر در بالن ژوژه ۱۰۰ mL به حجم رسانده شد. از رقیق کردن پشت‌سرهم این محلول‌ها، محلول‌هایی با غلظت‌های مورد نظر تهیه شد.

که ۱۲ تا ۲۰ درصد آلودگی‌های سربی در اثر آب آشامیدنی می‌باشد. بنابراین از سوی سازمان بهداشت جهانی^(۱) (WHO)، غلظت کادمیوم در آب آشامیدنی ۰/۰۰۳ ppm [۶] و غلظت سرب در آب آشامیدنی ۰/۰۱ ppm [۷] محدود شده است. طبق استاندارد آب آشامیدنی ایران، حد مجاز سرب در آب آشامیدنی ۰/۰۵ ppm می‌باشد. به طور کلی می‌توان گفت که یکی از دلیل‌های آلودگی آب آشامیدنی به سرب، از طریق خوردگی لوله‌های آب می‌باشند. آلودگی آب‌های زیرزمینی به دلیل نفوذ آب‌های سطحی و مهاجرت فلزها در خاک میسر می‌باشد.

حذف فلزهای سنگین از آب شرب به دلیل حفظ کیفیت آب از نظر غلظت این فلزها و کنترل آلودگی احتمالی این منبع‌ها دارای اهمیت است و این امر مهم مستلزم انجام پژوهش‌های مناسب و دوره‌ای در این زمینه می‌باشد. تاکنون روش‌های بسیاری برای اندازه‌گیری این عنصرها از آب ارائه شده است که می‌توان به اسپکتروفتومتری [۸]، اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای [۹، ۱۰]، اسپکترسکومتری جذب اتمی با کوره گرافیتی [۱۱]، الکتروشیمیایی [۱۲، ۱۳] و طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی [۱۴] اشاره کرد. همچنین از روش‌های جذب فلزهای سنگین می‌توان رسوب دهی [۱۵]، تعویض یونی [۱۶] و استخراج مایع - مایع [۱۷] را نام برد.

صدافت^(۲) در یک مطالعه بررسی حذف یون سرب از آب با استفاده از نانو کامپوزیت نانورس/ کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره انجام داد. در این مطالعه نانو کامپوزیت نانو رس/ کیتوسان/ نانولوله کربنی چنددیواره به روشی ساده و با اختلاط در حلال و نفوذ بین لایه‌های تهیه شده و در فرایندی ناپیوسته و برای حذف سرب از آب مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون‌های جذب نشان داد که غلظت یون‌های باقی مانده فلزی با استفاده از نانو کامپوزیت کاهش چشمگیری داشته و در مدت زمان کم‌تر از ۱۸۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و در دمای محیط، ۹۸٪ از یون‌های سرب با استفاده از نانو کامپوزیت نسبت به نانو رس خالص حذف شده است [۱۸].

علیزاده و همکاران^(۳) برای حذف سرب از پساب صنایع باطری‌سازی از نانو ذره‌های مغناطیسی آهن استفاده کردند. در این مطالعه

(۱) World Health Organization

(۲) Sedaghat et al

(۳) Alizadeh et al

(۴) Nanoporous Materials

(۵) Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

(۶) Tetraethyl orthosilicate

(۷) N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane

به مخلوط افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای $80^{\circ}C$ بازروانی شد. فراورده‌ی پایانی صاف و چندین بار با حلال n-هگزان شست‌شو شد و سرانجام ۲۴ ساعت درون دسیکاتور برای خشک شدن قرار داده شد. فراورده‌ی پایانی $NH_2-MCM-41$ بود [۲۱].

روش کار

مقدار mg ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ از نمونه سنتز شده به $25 mL$ محلول Pb^{2+} و Cd^{2+} ۲ ppm افزوده شد. سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه در pH های ۲، ۲/۵، ۳، ۳/۵، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ هم‌زده شد و با استفاده از کاغذ صافی، فیلتر شده و محلول زیر صافی برای تعیین غلظت یون‌های مورد نظر باقی مانده با فناوری طیف سنجی جذب اتمی^(۱) (AAS) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین ذره‌های باقی مانده روی کاغذ صافی با $10 mL$ نیتریک اسید $3 M$ شست‌شو داده شد و برای بررسی تکرارپذیری نانو جاذب‌های سنتز شده دوباره مورد استفاده قرار گرفت.

نتیجه و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌ها (XRD)^(۲)

نتیجه‌های الگوی پراش پرتو ایکس برای (الف) $MCM-41$ ، (ب) $NH_2-MCM-41$ ، (پ) $SBA-15$ و (ت) $NH_2-SBA-15$ در شکل ۱ نشان داده شده است. در الگوی (الف) و (ب) پیک شارپ (پیک با شدت بیش‌تر) در زاویه $2\theta = 21.2$ مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحه‌های بلوری (۱۰۰) و صفحه‌های بلوری (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۰) به ترتیب در زاویه‌های $2\theta = 6.3$ ، 4.53 ، 3.93 بیانگر ساختار هگزاگونالی $MCM-41$ و $NH_2-MCM-41$ است. همچنین دیده می‌شود ساختار نمونه سنتز شده پس از اصلاح شیمیایی با گروه آمینی به خوبی حفظ شده است [۲۱].

در الگوی پراش پرتو ایکس (پ) و (ت) پیک شارپ در $2\theta = 0.99$ مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحه بلوری (۱۰۰) است. همچنین حضور دو پیک دیگر با شدت کم در $2\theta = 1.71$ و $2\theta = 1.88$ به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۰) و (۲۰۰) است. دیدن سه پیک یاد شده بیانگر ساختار مزومتخلخلی دو بعدی هگزاگونالی $SBA-15$ می‌باشد [۲۲].

سنتز مزومتخلخل SBA-15

روش‌های گوناگونی برای تهیه $SBA-15$ ارایه شده است که در این مطالعه به روش هیدروترمال اشاره می‌شود. در این روش $4 g$ سورفکتانت پلورونیک P-123، در $20 mL$ هیدروکلریک اسید غلیظ و $104 g$ آب مقطر به طور کامل حل می‌شود. نقش ماده فعال سطحی تشکیل قالب اصلی مزومتخلخل $SBA-15$ است که به شکل شش وجهی است. پس از این که مخلوط به طور کامل یک دست شود، منبع سیلیسی TEOS به آهستگی به آن افزوده شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای $40^{\circ}C$ بر روی همزن مغناطیسی قرار می‌گیرد. سپس با افزایش دما تا $90^{\circ}C$ ، مخلوط در شرایط سکون قرار داده می‌شود تا منبع سیلیسی روی سطح قالب شش وجهی ایجاد شده توسط سورفکتانت قرار بگیرد. پس از گذشت ۲۴ ساعت ماده سفید رنگ با استفاده از کاغذ صافی جدا می‌شود. برای حذف قالب سورفکتانتی، فراورده به دست آمده را درون کوره‌ای با دمای $550^{\circ}C$ به مدت ۶ ساعت قرار داده شد.

سنتز مزومتخلخل سیلیسی $NH_2-SBA-15$

به منظور اصلاح شیمیایی سطح $SBA-15$ با گروه عاملی آمینی، $5 g$ از $SBA-15$ به $150 mL$ تولوئن خشک (بدون آب) افزوده و در شرایط بازروانی قرار داده شد. سپس $5/5 mL$ از APTES به مخلوط افزوده و به مدت ۲۴ ساعت بازچرخانی شد. مخلوط پس از سرد شدن، صاف شد.

سنتز مزومتخلخل MCM-41

برای سنتز $MCM-41$ مقدار $500 mg$ از CTAB به عنوان قالب $MCM-41$ در $240 mL$ آب مقطر و $1.75 mL$ سود حل شد. پس از انحلال کامل، $2.5 mL$ از TEOS به عنوان منبع سیلیکا افزوده و ۳ ساعت هم زده شد. برای حذف قالب سورفکتانتی، فراورده به دست آمده را درون کوره‌ای با دمای $550^{\circ}C$ به مدت ۶ ساعت قرار داده شد [۲۰].

سنتز مزومتخلخل $NH_2-MCM-41$

نمونه سنتز شده برای خشک شدن و باز شدن منافذ، در شرایط خلا قرار داده شد، سپس 20 میلی لیتر حلال n-هگزان به آن افزوده شد. تحت شرایط اختلاط سریع و حضور گاز N_2 ، $1/15 mmol$ APTMS به عنوان پیش‌ساز آمین قطره قطره

(۱) Atomic Adsorption Spectroscopy

(۲) X-ray Powder Diffraction

با توجه به طیف FT-IR نمونه $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ در شکل ۲ باندهای پهن دیده شده در نواحی 692 و 1554 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی گروه H-N و کششی متقارن گروه NH_2} است [۲۴].

در طیف FT-IR نمونه SBA-15، پیک‌های 800 و 960 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si در شبکه به هم فشرده سیلیکاتی است. پیک 1629 cm^{-1} نیز که پیک به نسبت تیز است مربوط به ارتعاش‌های خمشی H-O-H مولکول آب‌های جذب شده بر سطح جاذب است [۲۵].

در طیف FT-IR نمونه آمین‌دار شده ($\text{NH}_2\text{-SBA-15}$)، پیک ناحیه 1577 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه آمین بوده و پیک‌های ناحیه 2854 و 2958 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H گروه پروپیل هستند که نشان دهنده حضور گروه -NH_2} در ساختار است [۲۶].

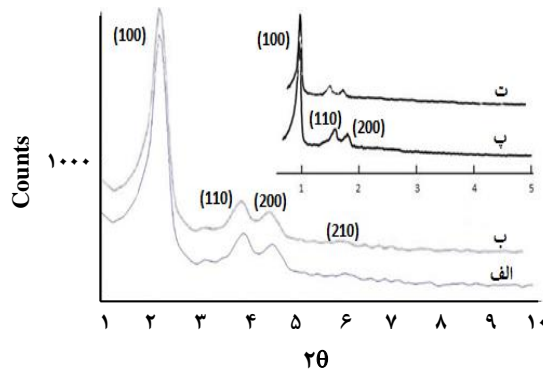
بررسی طیف FT-IR نمونه‌های سنتز نشان می‌دهد ماده فعال سطحی به کار رفته به‌عنوان تمپلیت به روش کلسینه کردن به‌طور کامل از ساختار جاذب حذف شده است. همچنین ظهور پیک‌های مربوط به گروه عاملی آمینی در ناحیه‌های مشخص نشان می‌دهد فرایند عامل دار کردن جاذب‌ها به درستی انجام شده است.

۲) بررسی تصاویر SEM

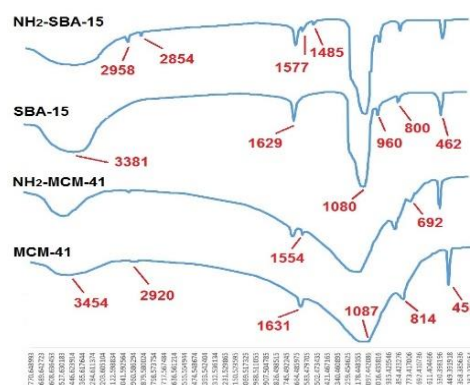
نتیجه‌های به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی در شکل ۳ آورده شده است. تصویر SEM مربوط به نمونه MCM-41 و $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ در شکل (۳-الف و ب) با بزرگ‌نمایی $6000\times$ آورده شده است. تصویر به دست آمده از SEM نشان داد که ساختار مزومتخلخلی سنتزی به صورت کره‌های منظم است و اندازه‌ی بلورها به ترتیب 56 و 59 nm تخمین زده شد. همچنین تصویر SEM مزومتخلخل SBA-15 و $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ در شکل (۳-پ و ت) آورده شده است که مطابق با نتیجه‌های منابع دیگر [۲۷] ریخت شناسی ریسمانی شکل را نشان می‌دهد.

۳) آنالیز سطح سنجی (BET)

آنالیز سطح سنجی (BET) به‌صورت هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن برای نمونه (الف) MCM-41 و (ب) $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس از نانو متخلخل: الف) MCM-41 و ب) $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ (پ) SBA-15 و ت) $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$.



شکل ۲- طیف FT-IR نمونه MCM-41، $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ، SBA-15 و $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$.

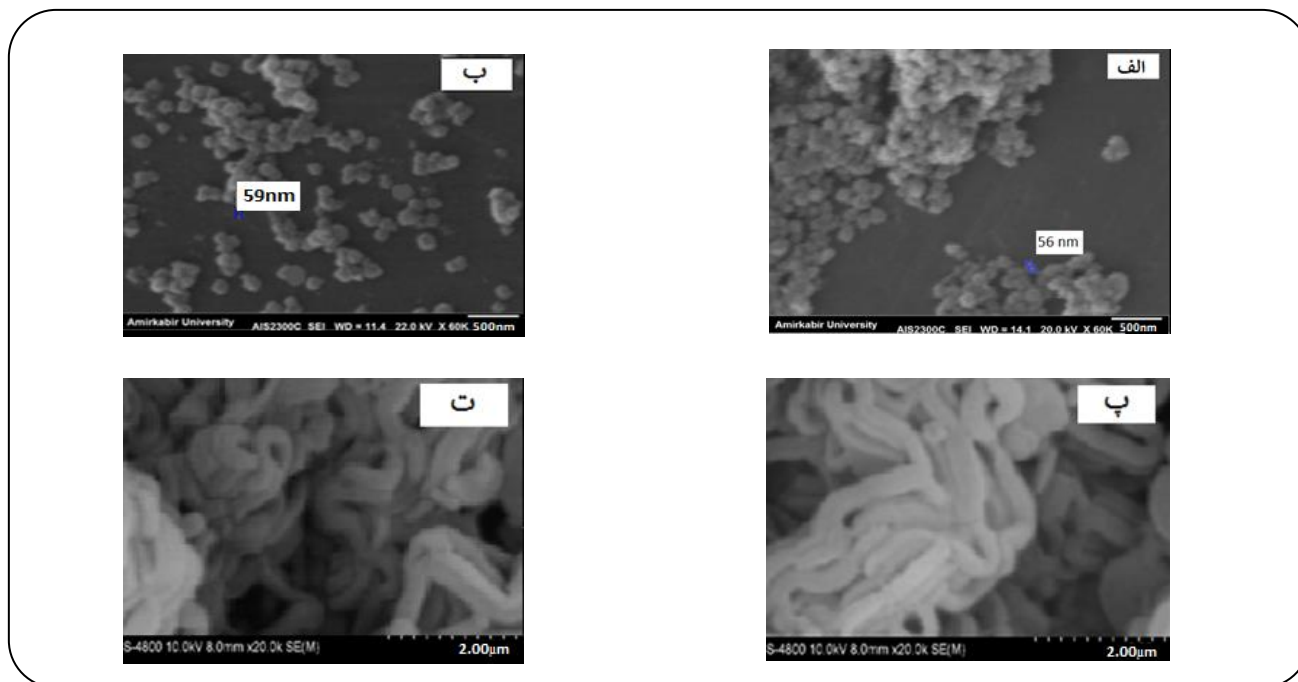
آنالیز طیف سنجی فروسرخ (FT-IR)

در طیف FT-IR نمونه MCM-41 شکل ۲، باند پهن و گسترده در ناحیه 3454 cm^{-1} مربوط به گروه OH است. برای ارتعاش‌های Si-O-Si در ناحیه 1087 cm^{-1} کشش نامتقارن، در ناحیه 814 cm^{-1} کشش متقارن و در ناحیه 458 cm^{-1} ارتعاش‌های خمشی در شکل ۲ دیده می‌شود [۲۳]. همچنین پیک خیلی ضعیف ناحیه 2920 cm^{-1} مربوط به گروه C-H تمپلیت استفاده شده است که بر اثر کلسینه کردن از ساختار جاذب حذف شده است. پیک دیده شده در ناحیه 1631 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی H-O-H مولکول‌های آب جذب شده بر سطح جاذب است.

(۱) Fourier-Transform InfraRed spectroscopy

(۲) Scanning Electron Microscope

(۳) Brunauer-Emmett-Teller surface area analysis



شکل ۳- تصویر SEM از نانو متخلخل الف) MCM-41، ب) NH_2 -MCM-41، پ) SBA-15 و ت) NH_2 -SBA-15

در حجم جذب شونده، مربوط به پدیده چگالش روزنه‌ای در درون روزنه‌های مزومتخلخل NH_2 -MCM-41 است.

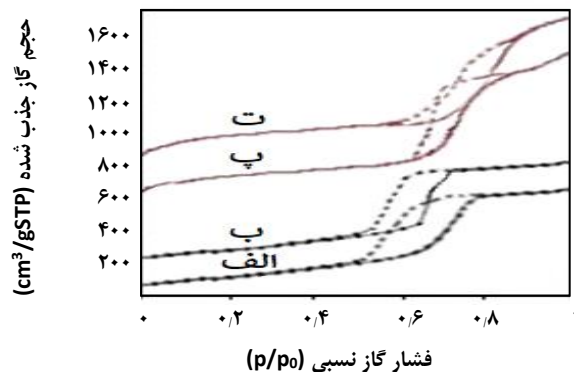
آنالیز سطح سنجی به صورت هم‌دمای جذب - واجذب برای نمونه پ) SBA-15 و ت) NH_2 -SBA-15 در شکل ۴ آورده شده است. طبق طبقه‌بندی IUPAC شکل هم‌دما این نمونه‌ها از نوع IV بوده و مربوط به ساختارهای متخلخل با اندازه روزنه‌هایی بین ۲ تا ۳۰ نانومتر است [۲۸، ۲۹].

بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب

برای یافتن شرایط بهینه دستیابی به بیش‌ترین راندمان جذب، اثر عامل‌های گوناگون از جمله میزان جاذب، زمان جذب و pH بررسی شدند.

بررسی اثر مقدار جاذب

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب بر جذب Pb^{2+} یون ۲ ppm و Cd^{2+} از مقدارهای گوناگون جاذب‌ها استفاده شد. طبق نتیجه‌های به دست آمده، جذب Pb^{2+} و Cd^{2+} با MCM-41 به ترتیب با مقدار ۲۵ mg و ۳۰ mg، با NH_2 -MCM-41 به ترتیب با مقدار ۱۰ mg و ۳۰ mg، با SBA-15 به ترتیب با مقدار ۱۰ mg و ۳۰ mg



شکل ۴- هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن برای الف) MCM-41، ب) NH_2 -MCM-41، پ) SBA-15 و ت) NH_2 -SBA-15.

در شکل ۴ نشان داده شده است. هم‌دمای به دست آمده برای این نمونه‌ها، از نوع IV هم‌دماهای طبقه بندی اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC)^(۱) است که نشان می‌دهد ماده سنتز شده مزومتخلخل بوده و ویژگی‌های MCM-41 را دارد.

در فشارهای نسبی (P/P₀) کمتر از ۰٫۶، افزایش خطی در حجم نیتروژن جذب شده را می‌توان دید که این افزایش حجم در گستره فشار نسبی بین ۰٫۶۸ - ۰٫۷۳ بسیار شدید است. این افزایش شدید

(۱) International Union of Pure and Applied Chemistry

جدول ۱- داده‌های مربوط به جذب سرب و کادمیوم بر حسب مقدار جاذب.

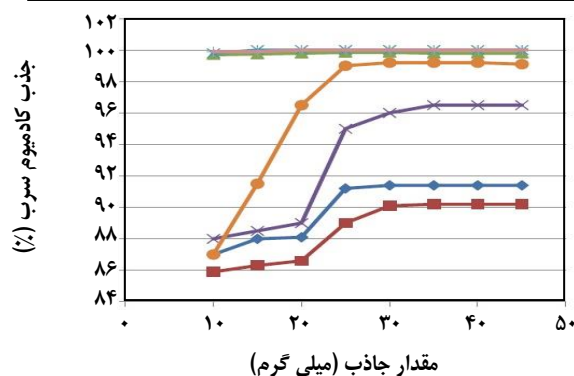
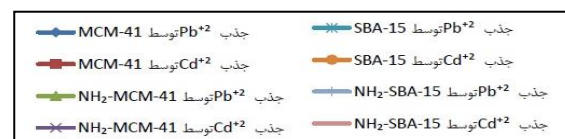
مقدار جاذب (میلی گرم)	درصد جذب Pb^{2+} توسط MCM-41	درصد جذب Cd^{2+} توسط MCM-41	درصد جذب Pb^{2+} توسط NH_2 -MCM-41	درصد جذب Cd^{2+} توسط NH_2 -MCM-41	درصد جذب Pb^{2+} توسط SBA-15	درصد جذب Cd^{2+} توسط SBA-15	درصد جذب Pb^{2+} توسط NH_2 -SBA-15	درصد جذب Cd^{2+} توسط NH_2 -SBA-15
۰	-	-	-	-	-	-	-	-
۵	-	-	-	-	-	-	-	-
۱۰	۸۷	۸۵٫۹	۸۸	۹۹٫۷	۹۹٫۸	۸۷	۹۹٫۹	۹۹٫۹
۱۵	۸۸	۸۶٫۳	۸۸٫۵	۹۹٫۷۵	۱۰۰	۹۱٫۵	۹۹٫۹	۹۹٫۹
۲۰	۸۸٫۱	۸۶٫۶	۸۹	۹۹٫۸	۱۰۰	۹۶٫۵	۱۰۰	۱۰۰
۲۵	۹۱٫۲	۸۹	۹۵	۹۹٫۸۵	۱۰۰	۹۹	۱۰۰	۱۰۰
۳۰	۹۱٫۴	۹۰٫۱	۹۶	۹۹٫۸۵	۱۰۰	۹۹٫۲	۱۰۰	۱۰۰
۳۵	۹۱٫۴	۹۰٫۲	۹۶٫۵	۹۹٫۸	۱۰۰	۹۹٫۲	۱۰۰	۱۰۰
۴۰	۹۱٫۴	۹۰٫۲	۹۶٫۵	۹۹٫۸	۱۰۰	۹۹٫۲	۱۰۰	۱۰۰
۴۵	۹۱٫۴	۹۰٫۲	۹۶٫۵	۹۹٫۸	۱۰۰	۹۹٫۱	۱۰۰	۱۰۰

جذب سرب صعودی دارد. همچنین وجود گروه عاملی آمین نیز سبب افزایش جذب می‌شود. بعبارتی اصلاح شیمیایی سطح با پیوند سیلانول و گروه عاملی بسیار از جمله گروه آمینی، منجر به تشکیل مواد هیبریدی می‌شود که این مواد هیبریدی آلی - معدنی ظرفیت جذب بالایی برای یون‌های فلزهای سنگین دارد.

بررسی زمان جذب

برای بررسی بهینه زمان برای جذب، ۲۵ mg محلول دارای ۲ ppm از Pb^{2+} و Cd^{2+} در زمان‌های گوناگون ۵ تا ۲۵ دقیقه هم‌زده شده و جذب گونه‌ها انجام شد. با توجه به جدول ۲ و شکل ۶ نتیجه‌های راندمان جذب Pb^{2+} و Cd^{2+} توسط MCM-41 به ترتیب از ۸۸٫۱٪ به ۹۵٫۲٪ و از ۸۵٪ به ۹۲٫۷٪، توسط NH_2 -MCM-41 به ترتیب از ۹۸٪ به ۹۹٫۹٪ و از ۹۴٫۲٪ به ۹۹٫۸٪، توسط SBA-15 به ترتیب از ۹۷٪ به ۱۰۰٪ و از ۹۴٫۲٪ به ۹۹٫۹٪ و توسط NH_2 -SBA-15 از ۹۸٫۲٪ به ۱۰۰٪ و از ۹۶٪ به ۱۰۰٪ افزایش یافته است.

به‌طور کلی نتیجه‌ها چنین نشان می‌دهد که افزایش زمان جذب، سبب افزایش مدت زمان برهمکنش میان جاذب و یون‌های مورد نظر شده و سرانجام راندمان جذب افزایش می‌یابد. به‌طوری که افزایش راندمان جذب نسبت به افزایش زمان فرایند جذب بیش‌تر است



شکل ۵- منحنی تغییر درصد جذب بر حسب مقدار جاذب.

۲۵ mg و جذب با NH_2 -SBA-15 به ترتیب با مقدار ۱۰ mg و ۱۰ mg به‌طور کامل بهینه می‌باشد. جدول ۱ و شکل ۵ این نتیجه‌ها را به خوبی نشان می‌دهد.

با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، دیده می‌شود با افزایش میزان جاذب، به علت افزایش میزان سطح فعال برای جذب، فرایند

جدول ۲- داده‌های مربوط به جذب سرب و کادمیوم بر حسب زمان جذب

زمان (دقیقه)	درصد جذب Pb^{2+} توسط MCM-41	درصد جذب Cd^{2+} توسط MCM-41	درصد جذب Pb^{2+} توسط NH_2 -MCM-41	درصد جذب Cd^{2+} توسط NH_2 -MCM-41	درصد جذب Pb^{2+} توسط SBA-15	درصد جذب Cd^{2+} توسط SBA-15	درصد جذب Pb^{2+} توسط NH_2 -SBA-15	درصد جذب Cd^{2+} توسط NH_2 -SBA-15
۰	-	-	-	-	-	-	-	-
۵	۸۸٫۱	۸۵	۹۷	۹۴٫۲	۹۸٫۲	۹۴٫۲	۹۸٫۲	۹۶
۱۰	۹۱٫۴	۸۷٫۱	۹۷٫۷۵	۹۴٫۵	۹۸٫۹	۹۷٫۵	۹۸٫۹	۹۶٫۵
۱۵	۹۳	۸۹٫۱	۱۰۰	۹۸	۹۹٫۸	۹۹٫۲	۹۹٫۸	۹۷٫۹
۲۰	۹۵٫۲	۹۲٫۷	۱۰۰	۹۸٫۲	۱۰۰	۹۹٫۵	۱۰۰	۹۹٫۹
۲۵	۹۵٫۴	۹۲٫۷	۱۰۰	۹۹٫۸	۱۰۰	۹۹٫۹	۱۰۰	۱۰۰

* زمان بهینه برای جذب

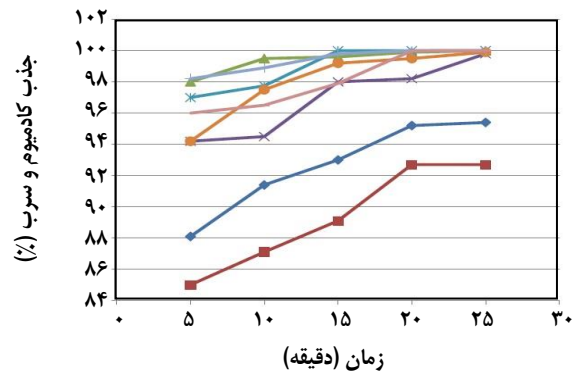
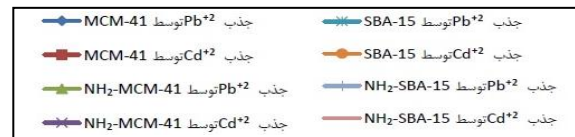
بسیار پایین است. زیرا در pH های پایین، گروه آمینی موجود در سطح جاذب که با یون‌های فلزی کی‌لیت تشکیل می‌دهند، پروتونه می‌شوند و قابلیت خود را برای کمپلکس نمودن با یون‌های فلزی از دست می‌دهند [۳۰].

تکرار پذیری جاذب

برای بررسی تکرار پذیری جاذب‌ها، مزومتخلخل‌هایی که در فرایند جذب یکبار استفاده شده جداسازی شد با ۱۰ mL نیتریک اسید ۳M شستشو داده شد و در چهار مرحله مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۴ قابل دیدن می‌باشد: با توجه به نتیجه‌های جدول ۴، دیده می‌شود پس از چهار مرتبه تکرار فرایند جذب، نتیجه‌های جذب تغییر چندانی نداشته و این امر نشان می‌دهد جاذب‌های سنتز شده دارای خاصیت تکرار پذیری هستند.

الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه بازیابی شده

برای اطمینان از این که ساختار نمونه بازیافتی بعد از فرایند جذب حذف شده است، نمونه بازیافتی NH_2 -MCM-41 با پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس این کاتالیزگر در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به این الگو شدت پیک‌های صفحه‌های بلوری پس از فرایند جذب، کاهش یافته ولی ساختار هگزاگونالی NH_2 -MCM-41 همچنان حفظ شده است پیک شاخص موجود در صفحه (۱۰۰) در زاویه $2\theta = 20.12^\circ$ و پیک‌های موجود در زاویه‌های بالاتر این ادعا را تأیید می‌کند.



شکل ۶- منحنی تغییرهای درصد جذب بر حسب زمان برهمکنش.

بررسی اثر pH بر جذب

برای بررسی اثر pH بر جذب یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} ، ۷۲ محلول ۲۵ mL که هر کدام دارای ۲ ppm از هر کدام از این دو یون بودند، با محلول نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید، در pH های گوناگون تنظیم و فرایند جذب انجام شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد یون‌های مورد مطالعه در گستره pH برابر ۸-۶ می‌توانند به‌طور کمی جذب بهینه داشته باشند. نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۳ و شکل ۷ قابل دیدن می‌باشد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد میزان جذب تحت تاثیر pH بوده و در pH های پایین راندمان جذب

جدول ۳- داده‌های مربوط به جذب سرب و کادمیوم بر حسب مقدار pH.

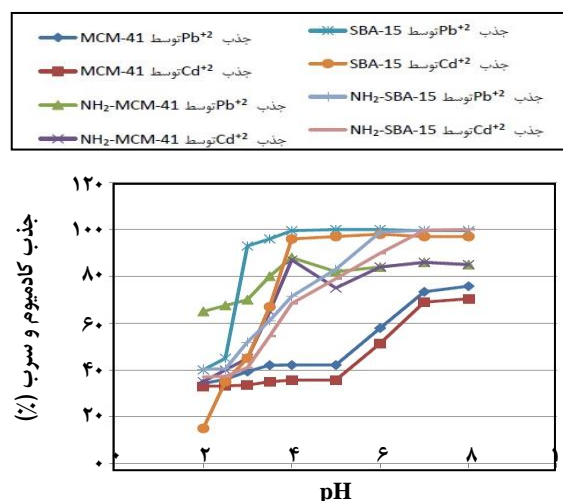
مقدار pH	درصد جذب Pb ²⁺ توسط MCM-41	درصد جذب Cd ²⁺ توسط MCM-41	درصد جذب Pb ²⁺ توسط NH ₂ -MCM-41	درصد جذب Cd ²⁺ توسط NH ₂ -MCM-41	درصد جذب Pb ²⁺ توسط SBA-15	درصد جذب Cd ²⁺ توسط SBA-15	درصد جذب Pb ²⁺ توسط NH ₂ -SBA-15	درصد جذب Cd ²⁺ توسط NH ₂ -SBA-15
۰	-	-	-	-	-	-	-	-
۲	۳۴٫۲	۳۳	۳۵	۶۵	۴۰	۱۵	۴۰٫۳	۳۷
۲٫۵	۳۶	۳۳٫۲	۴۵	۶۷٫۵	۴۵	۳۵	۴۰٫۴	۳۷٫۳
۳	۳۹٫۳	۳۳٫۵	۹۳	۷۰	۴۵	۴۵	۵۱٫۹	۴۱
۳٫۵	۴۲	۳۵	۹۶	۸۰	۹۶	۶۷	۶۱٫۱	۵۴٫۴
۴	۴۲٫۱	۳۵٫۶	۹۹٫۵	۸۸	۹۹٫۵	۹۶	۷۱٫۴	۶۸٫۴
۵	۴۲٫۱	۳۵٫۷	۱۰۰	۸۲	۱۰۰	۹۷	۸۳	۷۹
۶	۵۷٫۹	۵۱٫۳	۱۰۰	۸۴	۱۰۰	۹۸	۹۸٫۹	۸۹٫۹
۷	۷۳٫۴	۶۹	۹۹٫۵	۸۶	۹۹٫۵	۹۷	۹۹٫۷	۹۹٫۷
۸	۷۵٫۸	۷۰٫۴	۹۹٫۵	۸۹	۹۹٫۵	۹۷	۹۹٫۹	۱۰۰

جدول ۴- بررسی تکرار پذیری جذب‌ها.

NH ₂ -SBA-15		SBA-15		NH ₂ -MCM-41		MCM-41	
% Cd ²⁺	% Pb ²⁺	% Cd ²⁺	% Pb ²⁺	% Cd ²⁺	% Pb ²⁺	% Cd ²⁺	% Pb ²⁺
۹۸	۹۸	۹۸٫۵	۹۸	۸۶	۸۹	۸۰	۸۰
۹۸٫۷	۹۵	۹۶	۹۷٫۵	۸۳	۸۲	۸۱	۸۲
۹۹٫۳	۹۸	۹۳	۹۴	۸۸	۷۹	۸۴٫۴	۸۴٫۵
۹۹٫۱	۹۸	۸۸٫۵	۸۹	۸۱	۸۵	۸۶	۸۶

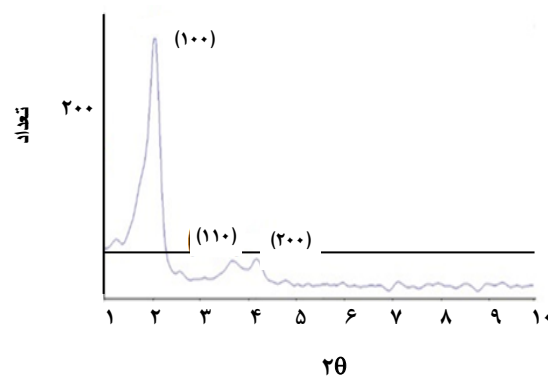
نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت حذف عنصرهای فلزهای سنگین از محلول‌های آبی مطالعه‌های گوناگونی در این زمینه صورت گرفته است. فلزهای سنگین نه تنها آب‌های قابل مصرف انسان و سایر جانداران را به شدت آلوده می‌سازند، بلکه موجب آلودگی شدید خاک و زمین‌های زراعی نیز می‌شود. اما با استفاده از مزومتخلخل‌ها امکان حذف فلزهای سنگین مانند سرب و کادمیوم امکان پذیر است، از سوی دیگر ترکیب‌های مزومتخلخل ترکیب‌های سیلیکاتی روزنه‌دار می‌باشد که قابلیت‌های مورد توجهی از جمله سطح مؤثر بالا و اندازه روزنه‌های یکنواخت دارند. تأثیر جذب‌های سطحی مربوط به ایجاد کمپلکس شیمیایی بین یون انتخاب پذیری برای یک یون فلزی مشخص، با انتخاب یک گروه عاملی



شکل ۷- منحنی تغییرهای درصد جذب بر حسب تغییرهای pH.

هیبریدی آلی - معدنی ظرفیت جذب بالایی برای یون های فلزهای سنگین دارند. از این رو، در این مطالعه با توجه به بررسی های انجام گرفته چنین نتیجه گیری می شود حضور گروه آمینی سبب افزایش راندمان جذب می شود و راندمان جذب یون های سرب نسبت به یون های کادمیوم بیش تر است، این ویژگی را می توان به مساحت سطح یون های فلزی میان روزه ها نسبت داد. همچنین تکرار پذیری جذب نمونه های سنتز شده در چهار مرحله نشان می دهد جذب تغییر چندانی نداشته و این امر تکرار پذیری جاذب ها را تأیید می کند. الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه بازیافتی $NH_2-MCM-41$ نیز نشان می دهد ساختار مزومتخلخل پس از فرایند جذب حفظ شده است.



شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه بازیافتی شده $NH_2-MCM-41$.

فلزی و گروه عاملی موجود در سطح جاذب می باشد. به طور کلی مناسب که نقش لیگاند کی لیت کننده را دارد، افزایش می یابد. اصلاح شیمیایی سطح نانومتخلخل ها با پیوند سیلانول و گروه های عاملی بسیار، منجر به تشکیل مواد هیبریدی می شود. این مواد

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۲۴

مراجع

- [1] Torresdey J.L.G., Videia J.R.P., Rosa G., Parsons. J.G., [Phytoremediation of Heavy Metals and Study of the Metal Coordination by X-Ray Absorption Spectroscopy](#), *Coordination Chemistry Reviews*, **249**: 1797–1810 (2005).
- [۲] رونیاسی، نسیم؛ پرویزی مساعد، حسن؛ بررسی میزان فلزات سنگین در قسمت های مختلف برخی از سبزیجات مصرفی شهر کرج، مجله سلامت و محیط زیست، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، (۲)۹: ۱۷۱ تا ۱۸۴ (۱۳۹۵).
- [۳] فخری هروی، محمدرضا؛ محوی، امیرحسین؛ مصدقی نیا، علیرضا، "حذف فلزات سنگین از پساب های صنعتی توسط باکتری های احیاء کننده سولفات"، دومین همایش ملی بهداشت محیط، (۱۳۷۸).
- [۴] جوادنیا، نیوشا؛ فرخ نیا، عبدالهادی؛ عباسی، زهرا؛ بهینه سازی حذف کادمیوم (II) از محلول آبی توسط نانوذرات کبالت اکسید با استفاده از مدل تاگوچی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴)۳۷: ۵۵ تا ۶۲ (۱۳۹۷).
- [۵] پیروتی، شبنم؛ قاسم زاده، محمد؛ اثرات سمی فلز سنگین سرب بر بخش های مختلف بدن انسان، دو ماهنامه فیض، (۷)۱۶: ۷۶۱ تا ۷۶۲ (۱۳۹۱).
- [6] Sanchooli M.M., Rahdar S., Taghavi M., [Cadmium Removal of Aqueous Solution Using Saxaul Tree Ash](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35(3)**: 45-52 (2016).
- [7] Bielra R., Sopikova., [Efficiency of Sorption Materials on the Removals of Lead from Water](#), *Applied Ecology and Environmental Research*, **15(3)**: 1527-1536 (3017).

- [8] Klaassen C.D., Watkins J.B., "Casarett and Dull's Essentials of Toxicology", 3rd ed., McGraw-Hill Education, New York, (2015).
- [۹] حسینی، مهدی؛ حبیبی، هادی؛ رحمانی، اباسط؛ مقدسی فر، سارا؛ کشاورز، سمیرا؛ محمد نژاد، سعید؛ "طیف سنجی جذب اتمی شعله ای (روش های تجزیه ای)"، انتشارات پادینا، ص. ۳۴۰، (۱۳۹۴).
- [10] Salin B., Speciation of Inorganic and Organolead Compounds by Gas Chromatography-Atomic Absorption Spectrometry and the Determination of Lead Species after Pre-Concentration onto Diphenylthiocarbazone-Anchored Polymeric Microbeads, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **55(7)**: 1117-1127 (2000).
- [11] Hight S.C., Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead and Cadmium Extracted from Ceramic Foodware: Collaborative Study, *Journal of AOAC International*, **83(5)**: 1174-1188 (2000).
- [12] Ni Y., Simultaneous Determination of Copper, Cadmium and Nickel by Ratio Derivative Polarography, *Talanta*, **47(1)**: 137-142: (1998).
- [13] Stoica A.L., Capota P., Baiulescu G E., Determination of Copper, Cadmium, Zinc and Lead in Argeş River in Romania During Four Seasons by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Anodic Stripping Voltammetry, *Analytical Letters*, **33(14)**: 3025-3035 (2000).
- [14] Rao K.A., Rangamannar B., Substoichiometric radiochemical determination of Cadmium with PAN, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **94(1)**: 25-31: (1985).
- [15] Naylor M.L., Dague R.R., Simulation of Lead Removal by Chemical Treatment, *Journal American Water Works Association*, **67(10)**: 560-565: (1975).
- [16] Nilsson R., Removal of Metals by Chemical Treatment of Municipal Waste Water, *Water Research*, **5(2)**: 51-60: (1971).
- [17] EPA/600/14-79/020, "Method for Chemical Analysis of Water and Waste", Environmental Protection Agency, 552: (1983).
- [۱۸] صداقت، سجاد؛ حذف یون سرب از آب با استفاده از نانوکامپوزیت نانورس / کیتوسان/نانولوله کربنی چند دیواره، نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی، **۸(۴)** : ۵۷ تا ۶۱: (۱۳۹۳).
- [۱۹] علیزاده، رضا؛ عابدینی، سوده؛ نبی بیدهندی، غلام رضا؛ عموعابدینی، قاسم؛ حذف فلز سرب از پساب صنایع باتری سازی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۰(۱)** : ۷۱ تا ۷۷: (۱۳۹۰).
- [20] Pirouzmand M., Asadi M., Mohammadi A., The Remarkable Activity of Template-Containing Mg/MCM-41 and Ni/MCM-41 in CO₂ Sequestration, *Greenhouse Gases Science and Technology*, **8(3)**: 462-468: (2018).

- [21] Ghorbani F., Younesi H., Mehraban Z., Celik M.S., [Aqueous Cadmium Ions Removal by Adsorption on APTMS Grafted Mesoporous Silica MCM-41 in Batch and Fixed Bed Column Processes](#), *IJE Transactions B: Applications*, **26** (5): 473-488: (2013).
- [22] Santos S., Nogueira K., Gama M., Lima J., Júnior I., Azevedo D., [Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Silica \(SBA-15 and SBA-16\) for Adsorption of Biomolecules](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **180**: 284-292: (2013).
- [23] Yang G., Deng Y., Ding H., Lin Z., Shao Y., Wang Y., [A Facile Approach to Synthesize MCM-41 Mesoporous Materials from Iron ore Tailing: Influence of the Synthesis Conditions on the Structural Properties](#), *Applied Clay Science*, **111**: 61-66 (2015).
- [24] Zhu L., Zhou L., Huang N., Cui W., [Efficient Preparation of Enantiopure D-Phenylalanine through Asymmetric Resolution Using Immobilized Phenylalanine Ammonia-Lyase from Rhodotorula glutinis JN-1 in a Recirculating Packed-Bed Reactor](#), *Article (PDF Available) in PLoS ONE*, **9**(9): e108586 (2014),
- [۲۵] میر احسنی، ارغوان؛ بدیعی، علیرضا؛ شهبازی، افسانه؛ هاشمی نژاد، هستی؛ سرتاج، مجید؛ بهینه سازی جذب مالاشیت گرین بر روی نانو جاذب NH_2 -SBA-15 با نرم افزار Qualitek-4 به روش طرح آزمایش تاگوچی: مطالعه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک، *نشریه آب و فاضلاب*، ۶: ۱۰ تا ۱۶ (۱۳۹۳).
- [26] Dan Zh., Hua L I J., [Ordered SBA-15 Mesoporous Silica with High Amino-Functionalization for Adsorption of Heavy Metal Ions](#), *Chinese Science Bulletin*, **58** (8): 879-883: (2013).
- [27] Azimov F., Markova I., Stefanova V., Sharipov Kh., [Synthesis and Characterization of SBA-15 and Ti-SBA-15 Nanoporous Materials for DME Catalysts](#), *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **47** (3): 333-340: (2012).
- [28] Mirji S A., Halligudi S B., Mathew N., Jacob N E, [Adsorption of Methanol on Mesoporous SBA-15](#), *Materials Letters*, **61**: 88-92 (2007).
- [29] Tadjarodi A., Jalalat V., Dorabei R Z., [Synthesis and Characterization of Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica by N,N'-Bis\(salicylidene\)ethylenediamine Schiff-Base](#), *Journal of Nanostructures*, **3**: 477-482: (2013).
- [30] Dönmez G., Aksu Z., [Removal of Chromium \(VI\) from Saline Wastewaters by Dunaliella Species](#), *Process Biochemistry*, **38** (5): 751-762: (2002).