

حذف یون فلزی نیکل (II) از محلول‌های آبی به وسیله جاذب نانو ساختار

MCM-41 اصلاح شده با نمک فلزی $ZnCl_2$

فؤاد راجی و أسما رحیمی



دوره ۱، شماره ۱، زمستان ۱۳۹۴، صفحات: ۱-۱۷

www.jewe.ir

نحوه ارجاع به این مقاله: راجی ف. و رحیمی ا. (۱۳۹۴). حذف یون فلزی نیکل (II) از محلول‌های آبی به وسیله جاذب نانو ساختار MCM-41 اصلاح شده با نمک فلزی $ZnCl_2$. محیط زیست و مهندسی آب، جلد ۱، شماره ۱، صفحات: ۱-۱۷.

How to cite this paper: Raji F. and Rahimi A. (2015). Ni(II) Removal from Aqueous Solutions using Nanostructured Sorbent MCM-41 Modified by $ZnCl_2$. J. Environ. Water Eng. 1(1), 1-17.

حذف یون فلزی نیکل (II) از محلول‌های آبی به وسیله جاذب نانو ساختار

MCM-41 اصلاح شده با نمک فلزی $ZnCl_2$ فؤاد راجی^{۱*} و آسما رحیمی^۲

۱ - گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲ - گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

*نویسنده مسئول: Foad.raji@gmail.com

تاریخ دریافت: [۹۴/۰۳/۲۴]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۴/۰۶/۱۶]

چکیده

سنتز جاذب MCM-41 به روش هیدروترمال در حضور اتانول به عنوان حلال و ماده فعال سطحی کمکی و در محیط قلیایی انجام پذیرفت. جاذب معدنی $ZnCl_2$ -MCM-41 به روش پیوند کووالانسی با توزیع مواد در حلال تولوئن و از اندرکنش بین ذره‌های $ZnCl_2$ با گروه‌های سیلانول روی دیواره حفره‌های MCM-41 تهیه شد. تعیین مشخصات این جاذب با استفاده از آزمایش‌های جذب نیتروژن، XRD، طیف‌سنجی FTIR و SEM انجام شد. سطح فعال MCM-41 بر اساس معادله BET برابر با $1099 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد که پس از تثبیت ذره‌های $ZnCl_2$ روی سطح MCM-41 این مقدار به $602 \text{ m}^2/\text{g}$ کاهش یافت. اثر پارامترهای دما، pH، زمان تماس و غلظت اولیه یون نیکل (II) بر روی میزان جذب یون نیکل (II) بررسی گردید. ایزوترم جذب لانگ‌مویر بهتر از ایزوترم فروندلیچ رفتار داده‌های تجربی را پیش‌بینی نمود که نشان‌دهنده جذب تک لایه و همگن یون نیکل (II) روی جاذب معدنی سنتز شده است. در شرایط بهینه، بیش‌ترین ظرفیت جذب یون نیکل (II) با استفاده از ایزوترم جذب لانگ‌مویر 303 mg/g به دست آمد. بررسی سینتیک فرآیند نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم جذب یون نیکل (II) روی جاذب $ZnCl_2$ -MCM-41 را بهتر از مدل شبه مرتبه اول پیش‌بینی می‌کند. ایزوترم دوبینین رادوشکوویچ انرژی آزاد فرایند برابر $9/8 \text{ kJ/mol}$ به دست آمد که بیانگر شیمیایی بودن مکانیسم جذب یون نیکل (II) روی جاذب سنتز شده است.

واژه‌های کلیدی: MCM-41، جذب سطحی، $ZnCl_2$ ، یون نیکل (II)، ایزوترم

۱- مقدمه

کم‌آبی یکی از بزرگ‌ترین دغدغه‌های بشر در قرن بیست و یکم است. بسیاری از کشورهای جهان با مشکل دست‌یابی به آب آشامیدنی سالم روبه‌رو هستند. تخمین زده شده که تا سال ۲۰۲۵ نزدیک به ۲/۷ میلیارد از مردم جهان با مشکل کمبود آب روبرو خواهند شد (Pereira et al. 2009). در دهه گذشته ورود آلاینده‌های صنعتی مانند فلزات سنگین به داخل محیط‌های آبی، به مقدار زیادی افزایش یافته است که به‌عنوان یک خطر جدی برای حیات محیط‌های آبی به شمار می‌آیند (Viraraghava et al. 1998 و Kadirvelu et al. 2004). بیش‌ترین فلزات سنگین موجود در سیستم‌های آبی Cu, Zn, Pb, Hg, Cd و Ni می‌باشند. این عناصر در غلظت‌های بیش‌ازحد مجاز، برای ارگانسیم‌ها، سمی می‌باشند. نیکل یکی از فلزات سنگین بوده که معمولاً در پساب‌ها وجود دارد (Basso et al. 2002). نمک‌های نیکل معمولاً در ورق کاری فلزات به کار می‌روند و غلظت آن در پساب‌های صنعتی در محدوده ۳/۴۰-۹۰۰ mg/L است. حداکثر غلظت مجاز نیکل برای آب آشامیدنی ۵۰ mg/L تعیین شده است (Maibach and Menné, 1989). صنایع مختلفی از قبیل تصفیه‌خانه‌های نقره، (الکتروانداخت)، ریخته‌گری بر پایه روی، صنایع باتری‌سازی و غیره مقادیر قابل‌توجهی از نیکل را در فرم‌های مختلف آن همراه با پساب خود وارد محیط‌زیست می‌کنند (Hasar, 2003). شدت سمی بودن نیکل برای انسان و محیط‌زیست به‌خوبی شناسایی شده و قرار گرفتن در معرض غلظت‌های زیاد نیکل می‌تواند منجر به بروز سرطان‌های ریه و استخوان گردد (Al-Rub et al. 2004). برای حذف فلزات سنگین از منابع آبی و پساب‌ها روش‌های گوناگونی از قبیل جذب سطحی، تبادل یونی، اسمز معکوس، فرایندهای غشایی، الکترو دیالیز، رسوب‌دهی، احیا الکتروشیمیایی و غیره به کار گرفته شده است (Pérez-Quintanilla et al. 2007). از بین روش‌های ذکر شده، جذب سطحی به دلیل سهولت انجام، هزینه عملیاتی پایین و ظرفیت جذب بالا به‌ویژه در غلظت‌های پایین فلز سنگین بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بیوپلیمرها، رزین‌های تبادل گر یون، کربن‌های فعال شده، اکسید فلزات، ژئولیت‌های طبیعی و گیاهان دریایی از جمله موادی هستند که در روش جذب سطحی برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی استفاده شده‌اند (Kula et al. 2008). در بین این جاذب‌ها، مواد مزوپور سیلیکاتی به دلیل سطح آزاد زیاد، ساختار منظم و یکنواخت حفرات و اندازه بزرگ حفراتشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (Raji et al. 2015). مزوپور سیلیکاتی MCM-41 که نام آن برگرفته شده از (Mobil Composition of Matter No. 41) است، یکی از اعضای خانواده مزوپورهای سیلیکاتی (خانواده M41S) است که در سال ۱۹۹۲ میلادی به‌وسیله محققان شرکت موبیل (mobil) آمریکا کشف شد. در بین مواد مزوپور بسیاری که وجود دارد، MCM-41 یکی از پرکاربردترین آن‌ها است، زیرا ساختار آن ساده بوده، مسدود شدن حفرات آن ناچیز است و سنتز آن به راحتی و از طریق مکانیزم قالب‌گیری بلوره‌ای در فاز مایع امکان‌پذیر است. برجسته‌ترین ویژگی‌های MCM-41 عبارت از شکل مشخص حفرات، توزیع باریک اندازه حفرات، قابل تغییر بودن اندازه حفرات (بین ۱۰-۲۰۰ nm)، حجم زیاد حفرات و سطح آزاد بسیار بالا هستند (Selvam et al. 2001). MCM-41 معمولاً به‌تنهایی ظرفیت جذب خوبی برای حذف فلزات سنگین ندارد و به همین دلیل سطح آن را به‌وسیله گروه‌های عاملی آلی یا نمک‌های فلزی اصلاح می‌کنند تا ظرفیت جذب آن را افزایش دهند (Raji et al. 2015). در اکثر مطالعات در زمینه حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی برای اصلاح سطح MCM-41 از گروه‌های آلی نظیر تیول (Delacôte et al. 2009)، آمین (Puanngam and Unob, 2008)، پیریدین (Zhai et al. 2012) و مرکاپتوپروپیل (Idris et al. 2011) استفاده شده است. برخلاف مطالعات اشاره شده، در این پژوهش سعی بر این شد که از یک عامل معدنی برای اصلاح سطح MCM-41 استفاده گردد. با توجه به اینکه نمک روی کلرید ($ZnCl_2$) یکی از رایج‌ترین موادی است که به‌عنوان ماده فعال‌کننده سطح در تهیه کربن‌های فعال به کار می‌رود و ظرفیت جذب این مواد را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد (Bailey et al. 1999)، تصمیم بر این گرفته شد تا برای حذف یون نیکل (II) از محلول‌های آبی، از مزوپور سیلیکاتی (MCM-41) که سطح آن به‌وسیله نمک فلزی $ZnCl_2$ اصلاح شده استفاده گردد. در واقع پیش از انجام این مطالعه، از همین جاذب یعنی $ZnCl_2$ -MCM-41 در حذف یون‌های جیوه (II) (Raji et al. 2015) و سرب (II) از محلول‌های آبی استفاده گردید و نتایج بسیار قابل قبولی به دست آمد (Raji et al. 2013). بنابراین با توجه به نتایج دو پژوهش قبل، انتظار می‌رود که جاذب $ZnCl_2$ -MCM-41 ظرفیت جذب بالایی در حذف یون نیکل (II) از محلول‌های آبی از خود نشان دهد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز MCM-41

برای سنتز MCM-41 از روش گرون (Grün et al. 1997) استفاده گردید. گ ۲/۵ از ستیل تری متیل آمونیم بروماید (CTAB) در گ ۵۰ از آبکاری از یون حل شده و به مدت ۱۵ min روی همزن مغناطیسی با شدت ۳۰۰rpm قرار داده شد تا به طور کامل در آب حل شود. سپس، گ ۶۰ اتانول به عنوان حلال و پس از آن گ ۱۳/۲ آمونیم هیدروکسید به عنوان کاتالیست به محلول بالا اضافه شد. نهایتاً، گ ۴/۷ از تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به صورت قطره قطره به مخلوط افزوده گردید تا ژل شیرینرنگی با نسبت مولی $TEOS:CTAB:EtOH:NH_3:H_2O = 1:0.144:11:58:3$ تشکیل شده و این مخلوط به مدت ۲h با شدت ۳۰۰rpm و در دمای ۳۵ به هم زده شد. در نهایت محلول را در دمای اتاق به مدت ۲۴h قرار داده تا خشک گردد. پس از این مدت محلول را با مقادیرهای زیاد از آب مقطر و اتانول چندین بار شستشو داده تا مواد واکنش نداده به دست آمده خارج گردند. ژل را به همراه کمی از مایع مادر آن به داخل ظرف تفلونی منتقل نموده و آن را داخل اتوکلاو قرار داده و به مدت ۹۶h در دمای ۱۳۰ تحت شرایط هیدروترمال در آون حرارت داده شد. ژل حاصل را مجدداً صاف نموده و شستشو داده و به مدت ۲۴h در دمای ۷۰ در داخل آون قرار داده تا خشک گردد. پودر حاصل را داخل بوته چینی ریخته و در داخل کوره از دمای اتاق تا ۵۵۰ با نرخ حرارتی یک حرارت داده و به مدت ۵h نیز در این دما نگه داشته تا مواد آلی موجود در حفرات آن به طور کامل حذف گردند. پس از عملیات کلسینه نمودن پودر حاصل-Cal-MCM-41 نامیده می شود.

۲-۲- سنتز ZnCl₂-MCM-41

تثبیت ZnCl₂ روی MCM-41 بر اساس روش لیو (Liu et al. 2005) و به روش غیرمستقیم با انحلال مواد در حلال تولوئن انجام شد. بدین منظور گ ۱ از MCM-41 کلسینه شده را به ۵۰ml تولوئن خالص افزوده و سپس گ ۰/۵۴۵ از ZnCl₂ به ظرف حاوی مخلوط بالا افزوده و به مدت ۴h در دمای اتاق با شدت ۳۰۰rpm به هم زده شد. پس از هم زدن، مخلوط را صاف نموده و با ۱۰۰ml تولوئن شستشو داده و سپس با ۱۰۰ml آب عاری از یون آن را شستشو داده تا ذره های ZnCl₂ واکنش نداده در آن حل شده که با اندازه گیری مقدار آن‌ها به وسیله اسپکتروفتومتر جذب اتمی (Shimadzu AA-670) میزان تثبیت ذره های ZnCl₂ روی MCM-41 به دست آید. پس از شستشو با آب عاری از یون، ژل را در دمای ۱۱۰ و به مدت ۲۴h خشک نموده تا ZnCl₂-MCM-41 حاصل گردد.

۲-۳- تعیین مشخصات جاذب

آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Philips Analytical X-Ray B.V. با آند مس ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) و با زاویه 2θ بین ۲-۹۰ انجام شد. آزمون جذب نیتروژن در دمای ۷۷K به وسیله دستگاه Micrometrics ASAP 2010 analyzer انجام پذیرفت. نمونه ها در دمای ۵۷۳K به مدت ۵ ساعت گاز زدایی (degassing) شدند. آنالیز FTIR به وسیله دستگاه Shimadzu 4300 و با روش استاندارد KBr در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به وسیله دستگاه (KYKY-EM3200 Digital Scanning Electron Micro-scope) برای تعیین شکل و توزیع ذرات جاذب انجام شد.

۲-۴- تهیه محلول‌ها و طراحی آزمایش‌ها

محلول ۰/۱ مولار Ni(II) را از انحلال نمک Ni(NO₃)₂ در آب دیونیزه تهیه نموده و با رقیق سازی این محلول مادر، محلول‌هایی با غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm تهیه گردید. برای انجام آزمایش‌ها مقدار ۱۰ mg از جاذب ZnCl₂-MCM-41 در ۳۰ml محلول مورد نظر ریخته شده و در شرایط مشخصی از نظر pH، دما و زمان بر روی

همزن مغناطیسی با شدت ۳۰۰ rpm قرار داده می‌شد. پس از انجام آزمایش‌ها، میزان جذب به روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی تعیین گردید. مقدار Ni(II) جذب‌شده به وسیله جاذب از رابطه (۱) محاسبه گردید:

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

q_e میزان جذب تعادلی (mg/g)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی نیکل (mg/L)، V حجم محلول (L) و m مقدار جاذب استفاده‌شده (g) است. اثر پارامترهای pH (در محدوده ۱۰-۲)، دما ($20-50^\circ\text{C}$)، زمان (۶۰-۱ min) و غلظت اولیه یون نیکل (II) در محلول (۲۰۰-۱ ppm) مورد مطالعه قرار گرفت.

درصد حذف نیکل از محلول اولیه از رابطه (۲) محاسبه گردید:

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

۳- یافته‌ها و بحث

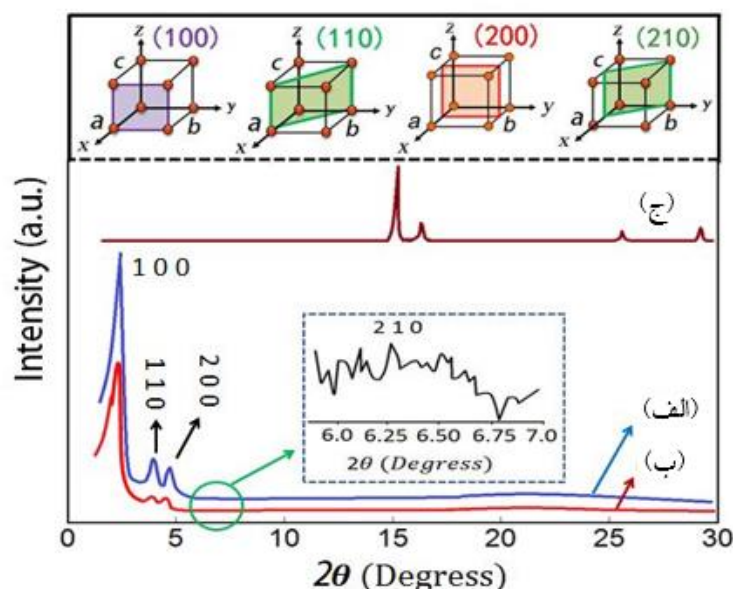
۳-۱- تعیین مشخصات جاذب

۳-۱-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی XRD نمونه‌های MCM-41 خالص، ZnCl₂-MCM-41 و ZnCl₂ خالص در محدوده 2θ بین ۳۰-۰ درجه در شکل (۱) نشان داده شده است. به دست آمدن یک پیک شدید (۱۰۰) و سه پیک ضعیف (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۰) در 2θ ۲/۳۳، ۳/۹۹، ۴/۵۹ و ۶/۳۰ که مقدار d-spacing آن‌ها به ترتیب برابر با ۳۷/۸۹، ۲۲/۱۳، ۱۹/۲۳ و ۱۴/۰۱ است، بیانگر شش‌وجهی بودن ساختار مزوپور سیلیکاتی سنتز شده است (Idris et al. 2011). پارامتر واحد شبکه "a" با توجه به معادله (۳) برابر با ۴۳/۷۵ Å به دست آمده است.

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (3)$$

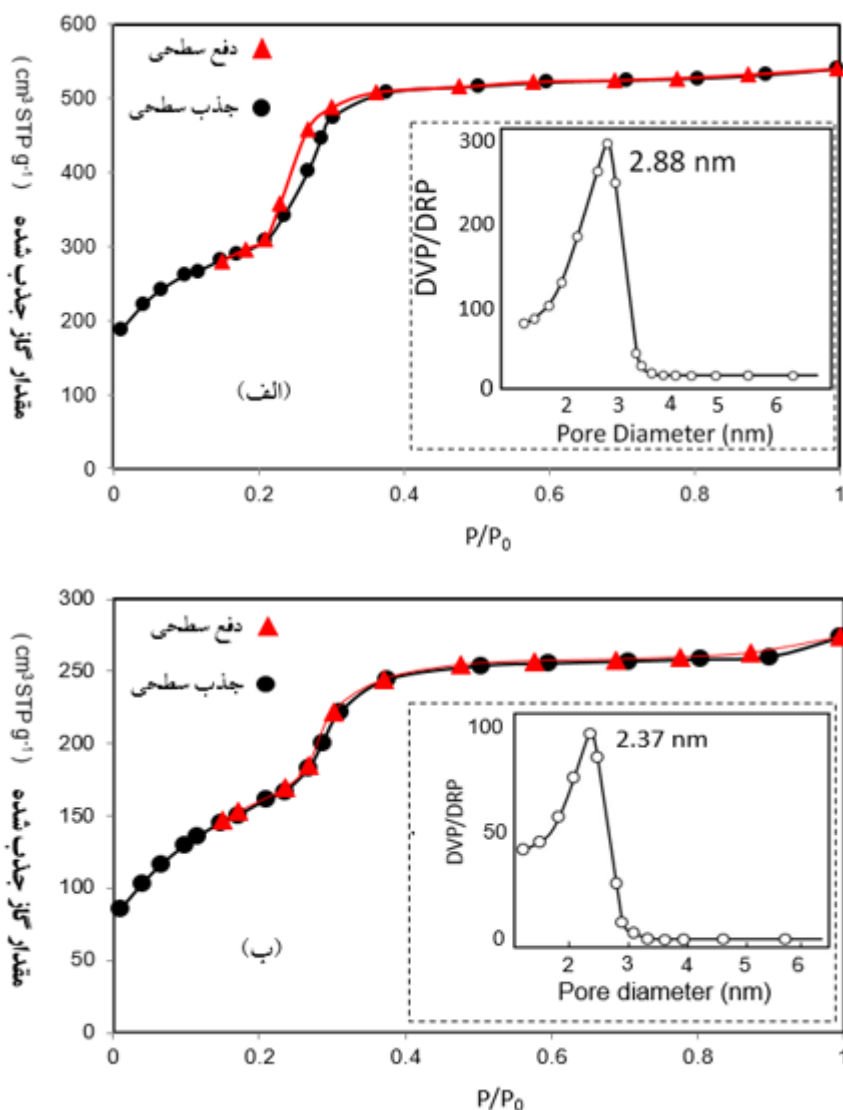
در مورد ZnCl₂-MCM-41، تغییر مهمی در موقعیت پیک‌ها نسبت به MCM-41 مشاهده نشده است. این امر بیان‌گر این است که اصلاح سطح MCM-41 به وسیله ZnCl₂ منجر به تغییر در ساختار شش‌وجهی MCM-41 نگردیده است؛ بنابراین، چون موقعیت پیک‌ها برای ZnCl₂-MCM-41 تغییر محسوس نداشت، پس مقدارهای 2θ به دست آمده برای MCM-41 در مورد ZnCl₂-MCM-41 نیز صادق هستند. با توجه به این که d-spacing مستقیماً به 2θ بستگی دارد، پس مقدارهای d-spacing برای ZnCl₂-MCM-41 نیز تقریباً همان مقدارهای مربوط به MCM-41 خواهد بود. به عبارتی دیگر، ZnCl₂-MCM-41 نیز یک ماده مزوساختار است. کاهش محسوس شدت پیک‌ها در مورد ZnCl₂-MCM-41 مربوط به حضور ZnCl₂ در ساختار مزوپور MCM-41 است. در زاویه‌های بزرگ‌تر، هیچ اوج شاخصی از ZnCl₂ در الگوی ZnCl₂-MCM-41 مشاهده نشده که این مسئله می‌تواند نشان‌گر توزیع به‌طور کامل یکنواخت ذره‌های ZnCl₂ روی سطح حفرات MCM-41 باشد. افزایش پهنای پیک و کاهش شدت پیک در مورد ZnCl₂-MCM-41 نسبت به MCM-41 کاهش تقارن شش‌وجهی ساختار را نشان می‌دهد (Wu et al. 2008). کاهش شدید شدت پیک (۱۰۰) را می‌توان به اتصال ذره‌های ZnCl₂ داخل حفرات MCM-41 نسبت داد (Pérez-Quintanilla et al. 2006).



شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های: الف) MCM-41؛ ب) ZnCl₂-MCM-41؛ ج) ZnCl₂ خالص

۳-۱-۲- ایزو ترم‌های جذب- دفع نیتروژن

ایزو ترم‌های جذب نیتروژن برای MCM-41 و ZnCl₂-MCM-41 به ترتیب در شکل (۲-الف و ب) نشان داده شده است. ایزوترم به دست آمده برای نمونه MCM-41، همان نوع IV ایزو ترم‌های تعریف شده IUPAC است که نشان می‌دهد ماده سنتز شده مزوپور بوده و خواص MCM-41 را دارد. در فشارهای نسبی (P/P₀) کم، افزایش خطی در حجم نیتروژن جذب شده را می‌توان دید که این افزایش حجم در گستره فشار نسبی بین ۰/۳۰-۰/۲۲ بسیار شدید است. این افزایش شدید در حجم جذب شونده، مربوط به پدیده چگالش حفره‌ای در داخل حفرات مزوپور MCM-41 است. برای MCM-41، چگالش حفره‌ای با پدیده هیستریسیس (hysteresis) همراه بوده است. در دمای ۷۷K، ایزو ترم‌های جذب نیتروژن برای نمونه‌های MCM-41 با اندازه حفره کوچک‌تر از ۴/۲nm برگشت پذیر است (Ravikovitch et al. 1998). سطح صاف نمودار در فشارهای نسبی بالا نشان دهنده این است که برای فشارهای نسبی بزرگ‌تر از ۰/۴، میزان پر شدن حفرات به وسیله نیتروژن بسیار کم است. برای ZnCl₂-MCM-41 نیز همانند MCM-41، ایزوترم به دست آمده از نوع IV است. برای این نمونه در محدوده فشار نسبی بین ۰/۳۶-۰/۲۴ چگالش حفره‌ای رخ داده در حالی که در کل مقادیر فشار نسبی هیچ حلقه هیستریسیسی مشاهده نشده است. این امر می‌تواند ناشی از توزیع یکنواخت ذره‌های ZnCl₂ درون حفرات MCM-41 باشد (Ravikovitch et al. 1998) خواص فیزیکی حاصل از ایزوترم جذب نیتروژن برای MCM-41 و ZnCl₂-MCM-41 در جدول (۱) آورده شده است. با توجه به جدول (۱)، سطح آزاد، حجم حفره و اندازه (قطر) حفره برای ZnCl₂-MCM-41 کم‌تر از MCM-41 به دست آمده است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که پس از اصلاح سطح با ذره-های ZnCl₂ این ذره‌ها وارد حفرات شده و با اشغال حفرات و مسدود کردن آن‌ها، مانع از ورود مولکول‌های نیتروژن شده‌اند.



شکل ۲- ایزو ترم های جذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره BJH برای: الف) MCM-41 و ب) ZnCl₂-MCM-41

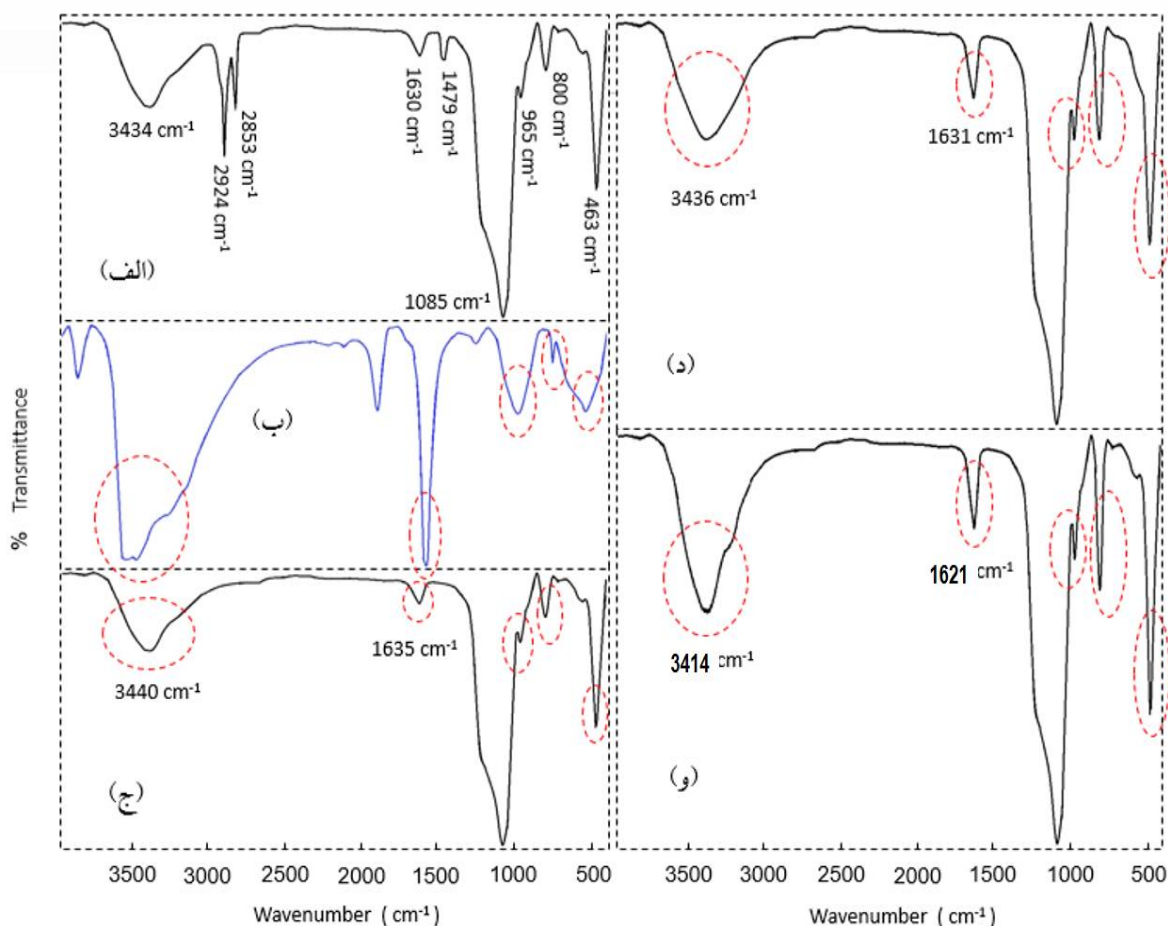
جدول ۱- مشخصات ساختاری نمونه های MCM-41 و ZnCl₂-MCM-41

ضخامت دیواره (nm)	d_{avg} (nm)	d_{BJH} (nm)	V_p (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	نمونه ها
۱/۴۹۵	۳/۰۳	۲/۸۸	۰/۸۲	۱۰۹۹	MCM-41
۱/۹۸۵	۲/۸۱	۲/۳۷	۰/۴۶	۶۰۲	ZnCl ₂ -MCM-41

۳-۱-۳- طیف سنجی FT-IR

طیف FT-IR نمونه های MCM-41 کلسینه شده و کلسینه نشده، ZnCl₂-MCM-41 و ZnCl₂ خالص در محدوده ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ در شکل (۳) نشان داده شده است. برای نمونه کلسینه نشده (۳-الف)، باندهای ۳۴۳۴ و ۱۶۳۰ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به حالت های کششی و خمشی مولکول های آب جذب شده روی جاذب هستند. باندهای ۲۹۲۴ و ۲۸۵۳ cm⁻¹ نیز به ترتیب به حالت کششی گروه های νCH(-CH₃) و νCH(-CH₂-) مربوط هستند. باند موجود در ۱۴۷۹ cm⁻¹ حالت خمشی گروه های δCH(-CH₃) و δCH(-CH₂-) را نشان می دهد (Khalil et al. 2007). باندهای

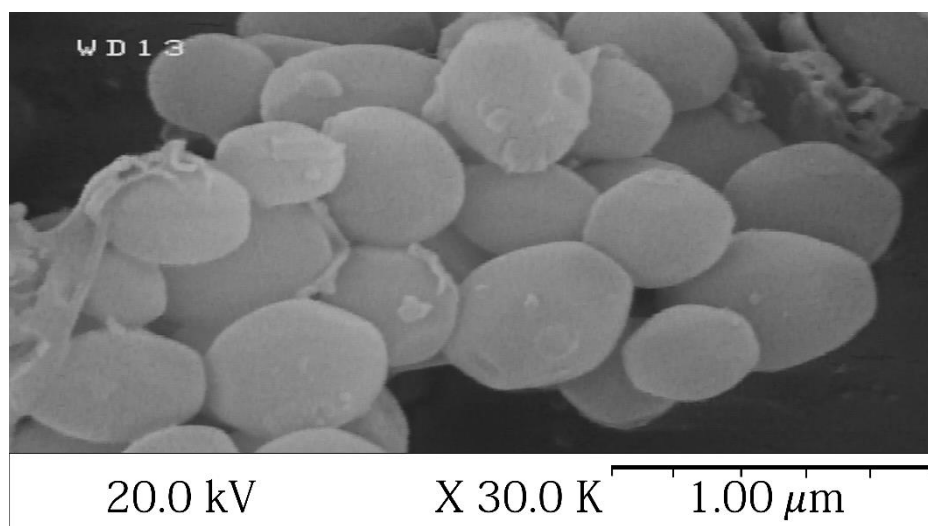
مشاهده شده در زیر 1400 cm^{-1} به ارتعاش شبکه Si-MCM-41 مربوط است که تقریباً برای هر چهار نمونه مزوپور سیلیکاتی یکسان است. برای MCM-41 کلسینه شده (۳-ج)، باندهای 3440 و 1635 cm^{-1} نشان دهنده حالت‌های کششی و خمشی مولکول‌های آب جذب شده می‌باشند. باندهای 1224 و 1085 cm^{-1} بیان‌گر $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ باند cm^{-1} 965 نشان دهنده $\nu_{\text{as}}(\text{Si-OH})$ باند 800 cm^{-1} مربوط به $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ و باند 463 cm^{-1} نشان دهنده $\delta(\text{Si-O-Si})$ است. همان‌گونه که در طیف نمونه کلسینه شده مشخص است، پس از کلسیناسیون، باندهای مربوط به قالب آلی (ماده فعال سطحی) و سایر ترکیب‌های آلی که در نمونه کلسینه نشده در اعداد موجی 2924 ، 2853 ، 2924 و 1479 cm^{-1} مشخص شده بودند از بین رفته‌اند (Khalil et al. 2007). برای عامل دار نمودن سطح MCM-41 به وسیله نمک فلزی ZnCl_2 این نمک با گروه‌های سیلانول و مولکول‌های آب جذب شده روی سطح MCM-41 وارد اندرکنش شده و با تشکیل اسید لوئیس ضعیف O-Zn-Cl به مزوپور سیلیکاتی متصل می‌گردد. باندهای 3440 ، 3200 ، 3600 و 1650 cm^{-1} و 1621 و 965 cm^{-1} مکان‌هایی هستند که می‌توانند تثبیت ذره‌های ZnCl_2 روی دیواره حفرات MCM-41 را تأیید نمایند. طیف مربوط به ZnCl₂-MCM-41 (شکل ۳-د) نشان می‌دهد که باندهای 3440 و 1635 cm^{-1} کمی جابجا شده و به سمت اعداد موجی کوچک‌تر، یعنی 3436 و 1631 cm^{-1} منتقل شده‌اند که شاید دلیل آن افزوده شدن Zn^{2+} به شبکه ساختاری MCM-41 باشد. شدت باند 965 cm^{-1} پس از عامل دار نمودن کمی افزایش یافته که علت آن می‌تواند تغییر ساختار گروه‌های سیلانول سطحی ناشی از حضور اجزاء ZnCl_2 روی سطح MCM-41 و/با تشکیل باند ارتعاشی جدید O-Zn-Cl باشد (Beck et al. 1992). پس از انجام فرآیند جذب سطحی نیز از جذب مورد استفاده طیف FT-IR گرفته شد. همان‌گونه که در شکل (۳-و) مشخص است، شدت باندهای مربوط به گروه‌های سیلانول افزایش یافته که مبین ایجاد پیوند جدیدی روی سطح جذب بوده و جذب Ni(II) به وسیله جذب ZnCl₂-MCM-41 را تأیید می‌نماید.



شکل ۳-طیف FT-IR نمونه‌های: الف) MCM-41 کلسینه نشده؛ ب) ZnCl_2 خالص؛ ج) MCM-41 کلسینه شده؛ د) ZnCl_2 -MCM-41 و Ni-ZnCl₂-MCM-41

۳-۱-۴- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM به‌منظور نشان دادن ساختار و مورفولوژی ذرات میان حفره (مزوپروس) به کار گرفته می‌شود. در شکل (۴) تصویر SEM جاذب ZnCl₂-MCM-41 نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است ذرات جاذب کاملاً کروی بوده و به‌صورت تخم‌مرغی شکل می‌باشند. هم‌چنین در تصویر ارایه شده هیچ چسبندگی و انباشتگی بین ذرات مشاهده نمی‌شود.

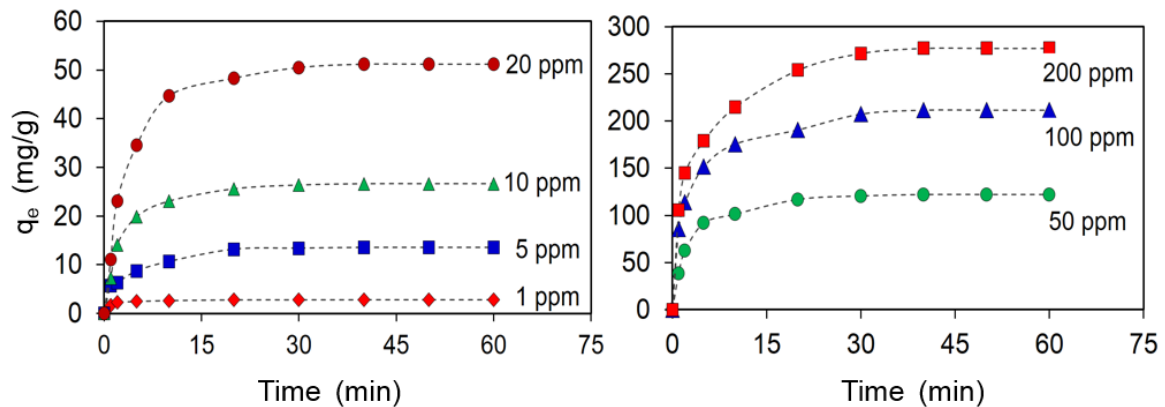


شکل ۴- تصویر SEM از جاذب ZnCl₂-MCM-41

۳-۲- جذب نیکل (II) به‌وسیله جاذب

۳-۲-۱- اثر زمان تماس و غلظت اولیه یون نیکل (II)

در شکل (۵) اثر زمان تماس روی میزان حذف یون نیکل از محلول آبی در محدوده غلظت اولیه یون نیکل (II) بین ۱-۲۰۰ ppm نشان داده شده است. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهند، با افزایش زمان تماس بین یون‌های نیکل و مکان‌های فعال جاذب، ظرفیت جذب افزایش یافته تا این‌که پس از گذشت تقریباً ۴۰ min از آغاز فرآیند به حالت تعادل رسیده است. پس از رسیدن به زمان تعادل، ظرفیت جذب ثابت بوده و تغییری در آن مشاهده نگردیده است. همان‌گونه که مشخص است، در همان پنج دقیقه ابتدایی واکنش، بیش‌ترین میزان جذب انجام شده است. نتایج نشان داده که زمان تعادل مستقل از غلظت اولیه یون نیکل است و برای تمام نمونه‌ها (با غلظت‌های اولیه متفاوت یون نیکل) زمان تعادل تقریباً برابر با ۴۰ min به‌دست آمده است. علت کاهش نرخ جذب باگذشت زمان این است که در ابتدای واکنش، مکان‌های فعال جاذب موجود روی جاذب ZnCl₂-MCM-41 غیراشباع بوده و به‌محض تماس با یون‌های نیکل، آن‌ها را جذب می‌کنند. با گذشت زمان تعداد مکان‌های جذب غیراشباع کم شده و نرخ جذب کاهش می‌یابد. علاوه براین، در شروع واکنش گرادیان غلظت که نیرو محرکه فرآیند جذب است، بسیار زیاد بوده و باگذشت زمان کاهش می‌یابد که این کاهش گرادیان غلظت منجر به کم شدن نرخ جذب گردیده است. با افزایش غلظت اولیه یون نیکل (II) در محلول، میزان جذب (ظرفیت جذب) افزایش یافته است. علت افزایش ظرفیت جذب این است که باوجود ثابت بودن تعداد مکان‌های فعال (مقدار جاذب در محلول) هر چه غلظت اولیه زیادتر گردیده، گرادیان غلظت بیش‌تر شده و یون‌های بیش‌تری جذب شده است.



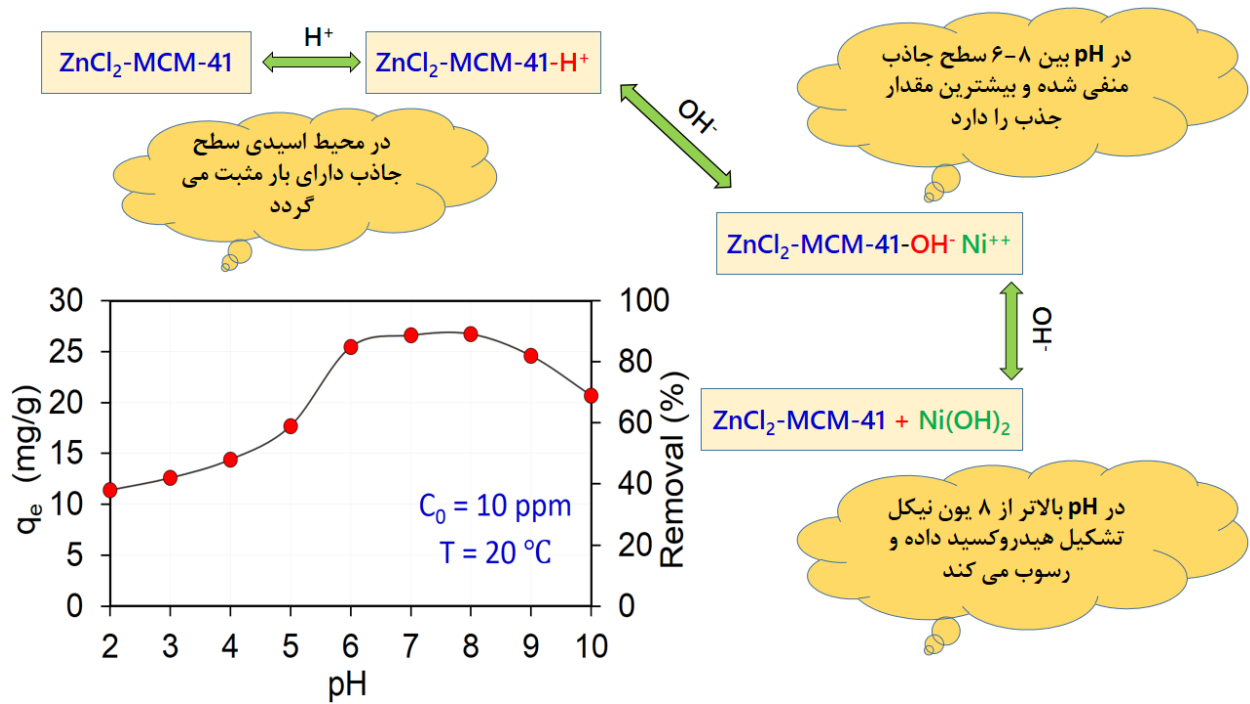
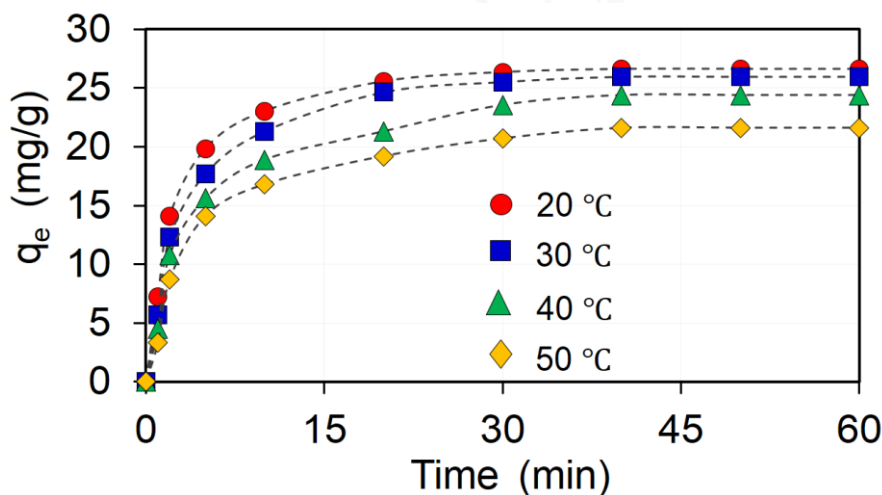
شکل ۵- اثر زمان تماس و غلظت اولیه یون نیکل (II) روی میزان جذب یون نیکل به وسیله جاذب ZnCl₂-MCM-41 (۱۰ mg جذب، ۳۰ ml محلول نیکل (II)، دمای ۲۰ و pH محلول ها ۷).

۳-۲-۲- اثر pH محلول بر میزان جذب یون نیکل

در شکل (۶) اثر pH محلول بر میزان جذب یون نیکل از محلول آبی نشان داده شده است. در pH بالاتر از هشت یون نیکل (II) با یون های هیدروکسید موجود در محلول تشکیل نمک Ni(OH)₂ داده و رسوب می کند (Uğurlu et al. 2009). نتایج نشان داده که با افزایش pH محلول، میزان جذب یون نیکل به وسیله جاذب ZnCl₂-MCM-41 افزایش یافته است. همچنین تغییرات میزان جذب در ناحیه قلیایی (pH > 7) در مقایسه با ناحیه اسیدی بسیار کم تر بوده است. بیشترین افزایش ظرفیت جذب در محدوده pH بین ۸-۶ مشاهده شده است. در pH های کم (ناحیه اسیدی) غلظت یون H⁺ در محلول زیاد بوده که باعث ایجاد رقابت شدید بین این پروتون ها و کاتیون های نیکل (مانند Ni⁺⁺، NiOH⁺ و غیره) بر سر اشغال مکان های فعال جذب صورت گیرد. با افزایش pH، غلظت پروتون ها کاهش یافته در نتیجه رقابت کم تر شده و یون های نیکل بیش تری جذب جاذب شده اند. همچنین در pH های پایین پروتون ها سطح جاذب را اشغال نموده (اثر پروتونه شدن) و چون بار الکتریکی آن ها مثبت است باعث ایجاد دافعه الکترواستاتیکی شده و مانع از جذب کاتیون های نیکل روی سطح جاذب شده اند. در pH های زیاد (ناحیه بازی) غلظت یون OH⁻ زیاد بوده و اثر منفی زیادی روی جذب نداشته است (Lohani et al. 2008; Anirudhan et al. 2008). در pH بالاتر از هشت یون نیکل (I) با یون های هیدروکسید موجود در محلول تشکیل نمک Ni(OH)₂ داده و رسوب می کند و نهایتاً منجر به کاهش میزان جذب یون نیکل به وسیله جاذب می گردند (Uğurlu et al. 2009).

۳-۲-۳- اثر دمای محلول بر میزان جذب یون نیکل

در شکل (۷) اثر پارامتر دما روی جذب یون نیکل از محلول آبی نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، با افزایش دما، میزان جذب یون نیکل به وسیله جاذب ZnCl₂-MCM-41 کاهش یافته است. همچنین واضح است که دما روی زمان تعادل تأثیر چندانی نداشته است. با افزایش دما، تمایل یون های نیکل برای فرار از سطح جاذب بیش تر شده و باعث کاهش میزان جذب شده است (Hakami et al. 2012). بنابراین فرایند جذب یون نیکل (II) به وسیله جاذب ZnCl₂-MCM-41 فرایندی گرمازا بوده و دمای ۲۰ °C دمای بهینه برای انجام آزمایش ها است.

شکل ۶- اثر pH محلول بر میزان جذب یون نیکل به وسیله جاذب ZnCl₂-MCM-41.شکل ۷- اثر دمای محلول بر میزان جذب یون نیکل به وسیله جاذب ZnCl₂-MCM-41 (۳۰ ml) از محلول های ۱۰ ppm یون نیکل در pH ثابت ۷، (۱۰ mg جاذب)

۳-۳- سینتیک فرایند جذب

برای بررسی سینتیک فرایند جذب یون نیکل (II) به وسیله جاذب ZnCl₂-MCM-41 از دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد. داده های سینتیکی معادله ی شبه مرتبه اول بر اساس معادله (۴) و ثابت سینتیکی واکنش (k_{p1}) از شیب نمودار و ظرفیت جذب (q_e) از عرض از مبدأ نمودار حاصل محاسبه می گردند.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_{p1}t \quad (۴)$$

که q_e و q_t به ترتیب ظرفیت‌های جذب در حالت تعادل و زمان t بوده k_{p_1} (mg/g) ثابت سینتیکی معادله سرعت شبه مرتبه اول (min) است. معادله سرعت شبه مرتبه دوم بر اساس رابطه (۵) بیان می‌گردد که از رسم نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t می‌توان مقدارهای k_{p_2} و q_e را محاسبه نمود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p_2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

که k_{p_2} ثابت سینتیکی معادله سرعت شبه مرتبه دوم ($\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$) است.

نتایج حاصل از معادلات سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای داده‌های تجربی جذب یون نیکل (II) به وسیله جاذب ZnCl₂-MCM-41 در جدول (۲) ارائه شده است. با توجه به نتایج جدول (۲)، ضریب هم‌بستگی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای فرآیند جذب یون نیکل (II) از مدل شبه مرتبه اول بیش‌تر بوده است. همچنین، مقدار ظرفیت جذب (q_e) پیش‌بینی شده توسط مدل شبه مرتبه دوم بسیار نزدیک به مقدار تجربی ظرفیت جذب است در حالی که برای مدل شبه مرتبه اول تفاوت این دو مقدار بسیار زیاد است؛ بنابراین، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم فرایند جذب یون نیکل به وسیله جاذب ZnCl₂-MCM-41 را به خوبی پیش‌بینی می‌نماید.

جدول ۲- پارامترهای معادله شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای حذف یون نیکل (II) از محلول آبی توسط جاذب ZnCl₂-MCM-41 (۱۰ mg جذب، ۳۰ ml محلول ۱۰ ppm نیکل، دما ۲۰ °C، pH محلول ۷).

R ²	مقدار q_e تجربی	پارامترهای مدل	مدل سینتیکی
۰/۹۸۲۹	۲۶/۶۱	$k_{p_1} = ۰/۰۶۱$ $q_e = ۳/۵۶۸$	شبه مرتبه اول
۰/۹۹۸۴	۲۶/۶۱	$k_{p_2} = ۰/۰۱۴$ $q_e = ۲۸/۴۰۹$	شبه مرتبه دوم

۳-۴- ایزو ترم‌های جذب

در شکل (۸-الف) ایزوترم جذب داده‌های تجربی نشان داده شده است. از این نمودار مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه در محدوده ۱-۲۰۰ ppm، میزان جذب یون نیکل (II) نیز افزایش یافته است. این داده‌ها به وسیله دو مدل ریاضی لانگ‌مویر و فروندلیچ بررسی شده‌اند.

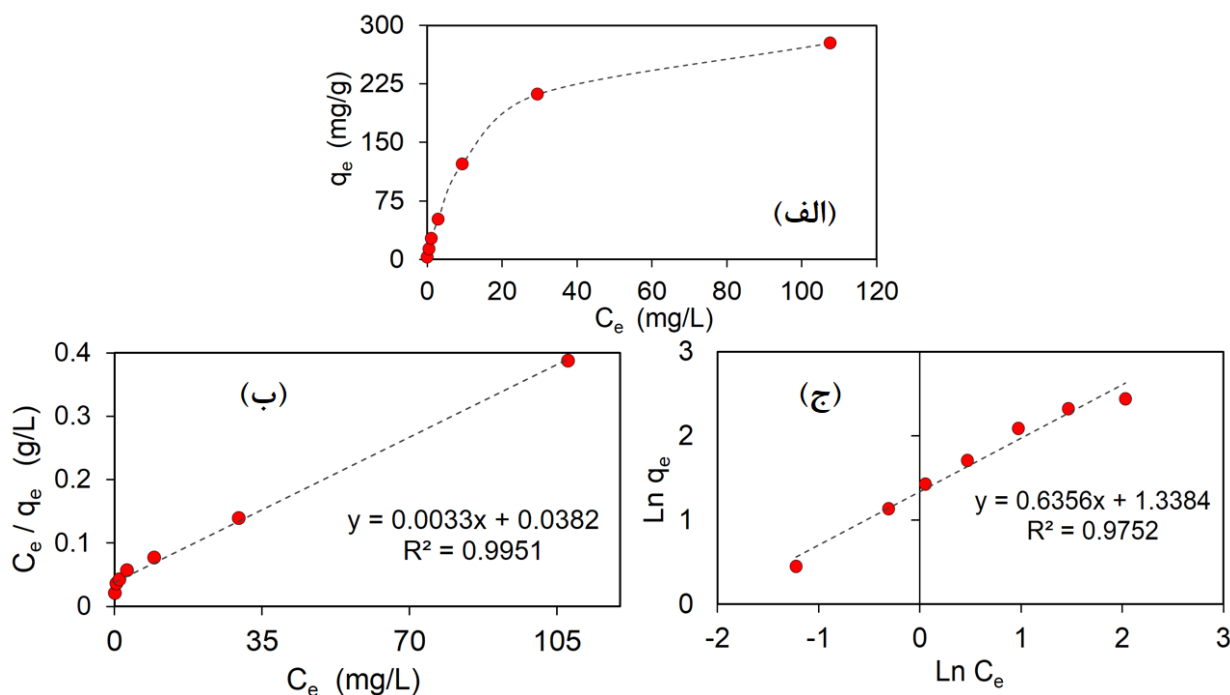
فرم خطی معادله لانگ‌مویر در رابطه (۶) بیان شده است. در این رابطه، q_m بیش‌ترین ظرفیت جذب جاذب و b ثابت جذب لانگ‌مویر است.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (6)$$

رابطه (۷) نشان‌دهنده فرم خطی ایزوترم فروندلیچ بوده که در آن n و K_F ثابت‌های فروندلیچ هستند و به ترتیب مربوط به شدت جذب و ظرفیت جذب می‌باشند.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (7)$$

پارامترهای معادلات لانگ‌مویر و فروندلیچ برای جذب یون نیکل (II) در pH هفت در جدول (۳) ارائه شده است. ضریب هم‌بستگی بین داده‌های تجربی و ایزوترمای جذب، برای ایزوترم لانگ‌مویر از ایزوترم فروندلیچ بیش‌تر بوده و نشان می‌دهد که این ایزوترم فرآیند جذب یون نیکل (II) روی جاذب ZnCl₂-MCM-41 را بهتر پیش‌بینی می‌کند.



شکل ۸-الف) ایزوترم جذب داده‌های تجربی؛ ب) ایزوترم جذب لانگمویر و ج) ایزوترم جذب فروندلیچ

با توجه به ایزوترم جذب لانگمویر در شرایط بهینه، بیش‌ترین ظرفیت جذب یون نیکل (II) به‌وسیله جاذب ۳۰۳ mg/g به‌دست‌آمده است. نمودارهای مربوط به ایزو ترم‌های لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب در شکل‌های (۸-ب و ج) نشان داده‌شده است.

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب یون نیکل (II) به‌وسیله جاذب ZnCl₂-MCM-41

مدل لانگمویر			مدل فروندلیچ		
q_m	b	R^2	K_F	$1/n$	R^2
۳۰۳	۰/۰۸۷	۰/۹۹۵۱	۳/۸۱	۰/۶۳	۰/۹۷۵۲

علاوه بر ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ از ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ برای تعیین ماهیت فرآیند از لحاظ فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب استفاده می‌شود. فرم خطی معادله ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ به‌صورت معادله (۸) نوشته می‌شود (Dubinin et al. 1947):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (۸)$$

که q_e مقدار یون نیکل جذب‌شده روی جاذب در حالت تعادل q_m (mol/g) بیش‌ترین ظرفیت جذب β (mol/g) ضریب فعالیت وابسته به انرژی متوسط جذب (mol^2/J^2) و پتانسیل Polanyi است که به‌صورت معادله (۹) تعریف می‌گردد:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (۹)$$

پارامترهای مدل دوبینین-رادوشکوویچ در جدول (۴) ارائه‌شده است. با محاسبه β می‌توان انرژی آزاد را از معادله (۱۰) محاسبه نمود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (۱۰)$$

انرژی آزاد E اطلاعاتی در مورد فیزیکی یا شیمیایی بودن فرآیند جذب در اختیار ما قرار می‌دهد. اگر مقدار E بین هشت و ۱۶kJ/mol به دست آید، جذب به صورت شیمیایی بوده و اگر کم‌تر از ۸kJ/mol به دست آید، جذب به صورت فیزیکی بوده است (Kiran et al. 2006). برای فرآیند جذب یون نیکل (II) از محلول آبی به وسیله جاذب $\text{ZnCl}_2\text{-MCM-41}$ مقدار انرژی متوسط جذب برابر با $۹/۸\text{mol/kJ}$ به دست آمده که چون این مقدار بین $۸\text{-}۱۶\text{kJ/mol}$ است، پس این فرآیند با مکانیزم جذب شیمیایی انجام پذیرفته است.

جدول ۴- پارامترهای مدل D-R

پارامترهای مدل D-R	مقدار پارامترها	R^2
$\ln q_m$	-۴/۷۱	
β	-۶×10^{-9}	۰/۹۹۲۵
E	۹/۸	

۳-۵- مقایسه نتایج این پژوهش با سایر مطالعات مشابه

به منظور درک بهتر از عملکرد و کار آبی جاذب $\text{ZnCl}_2\text{-MCM-41}$ در حذف از محلول‌های آبی، نتایج حاصل از پژوهش حاضر با برخی از مطالعات مشابه مقایسه گردید. نتایج حاصل از هر یک از مطالعات در جدول (۵) ارائه شده است. هم‌آن‌گونه که مشخص است ماکزیم ظرفیت جذب یون نیکل (II) به وسیله جاذب $\text{ZnCl}_2\text{-MCM-41}$ از سایر جاذب‌های استفاده شده در مطالعات دیگر بسیار بیش‌تر است. نکته مهم دیگر آنکه زمان تعادل به دست آمده در مطالعه حاضر در مقایسه با مطالعات ارائه شده در جدول (۵) به‌غیراز مطالعه بسیار کم‌تر است (Ghasemi et al. 2015).

۴- نتیجه‌گیری

سنتز $\text{ZnCl}_2\text{-MCM-41}$ به روش غیرمستقیم و در حضور حلال تولوئن خالص تحت شرایط هیدروترمال انجام پذیرفت. الگوی XRD ساختار تقریباً متقارن و شش‌وجهی این ماده معدنی را تأیید نمود. آنالیز FT-IR نیز تثبیت ذره‌های ZnCl_2 روی سطح MCM-41 و تشکیل اسید لوئیس جدید O-Zn-Cl را تأیید نمود. pH محلول شدیداً بر فرآیند جذب تأثیر گذاشت، به طوری که در محدوده pH اسیدی میزان جذب کم بوده و در محدوده pH بازی میزان جذب افزایش یافت تا این که در pH بین ۶-۸ به بیش‌ترین میزان جذب رسید. با افزایش دما، میزان جذب کاهش یافت که این امر نشان‌دهنده گرمازا بودن فرآیند جذب یون نیکل (II) به وسیله جاذب $\text{ZnCl}_2\text{-MCM-41}$ بود. با افزایش غلظت اولیه یون نیکل (II) در محلول میزان جذب افزایش یافت که علت آن افزایش گرادیان غلظت بوده است. معادله سرعت شبه مرتبه دوم سینتیک فرآیند را به خوبی پیش‌بینی نمود. در بین ایزو ترم‌های جذب، ایزو ترم جذب لانگ‌موبرداری ضریب هم‌بستگی بالاتری با داده‌های تجربی بود که مؤید جذب همگن و تک لایه یون‌های نیکل (II) روی جاذب $\text{ZnCl}_2\text{-MCM-41}$ بود.

جدول ۵- مقایسه زمان تعادل به‌دست‌آمده در مطالعه حاضر با سایر مطالعات

مرجع	q_m (mg/g)	زمان تعادل (min)	محدوده C_0 یون نیکل (mg/L) (II)	دمای بهینه (°C)	pH بهینه	جاذب
[۳۳]	۱۴۰/۸	۴-۲۰	۵۰-۵۰۰	۵۰	۶-۸	کربن فعال شده با تترا اتیلن پنتا آمین
[۳۴]	۶۴/۹	۶۰۰	۱۰۰-۵۰۰	۲۵	۶	کربن فعال شده با نیتریک اسید و هیدروژن پروکسید
[۳۵]	۶۸/۷	۱۲۰	۲۵	۶۵	۹	نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4
[۳۶]	۱۲/۴	۱۲۰	۱۰-۷۰	۲۵	۳/۵	مزوپور سیلیکاتی اصلاح شده با آمین
[۳۷]	۷/۶	۲۴۰	۱۷۵-۳۰۰	۲۵	-۵/۵	SBA-15 اصلاح شده با N-Propylsalicylaldimino
[۳۸]	۹/۸	۱۸۰	۲-۲۰	۶۵	۸	نانولوله‌های کربنی اکسید شده
[۳۹]	۴۸	۲۰۰	۶۰	۶۵	۸	رزین آمبرلیت IR-120
این مطالعه	۳۰۳	۴۰	۱-۲۰۰	۲۰	۸	ZnCl ₂ -MCM-41

References

- Al-Rub F. A., El-Naas M., Benyahia F. and Ashour I. (2004). Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Process Biochem.*, 39(17), 1767-1773.
- Anirudhan T., Divya L. and Ramachandran M. (2008). Mercury (II) removal from aqueous solutions and wastewaters using a novel cation exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *J. Hazard. Mater.*, 157(3), 620-627.
- Basso M., Cerrella E. and Cukierman A. (2002). Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium (II) and nickel (II) ions from dilute aqueous solutions. *Indust. Eng. Chem. Res.*, 41(5), 180-189.
- Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M. and Adrian D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.*, 33(3), 2469-2479.
- Beck J., Vartuli J., Roth W., Leonowicz M., Kresge C., Schmitt K., Chu C., Olson D. H. and Sheppard E. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Society*, 114(9), 10834-10843.
- Dubin M. M., Zaverina E. and Radushkevich L. (1947). Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21(3), 151-162
- Delacôte C., Gaslain F. O., Lebeau B. and Walcarius A. (2009). Factors affecting the reactivity of thiol-functionalized mesoporous silica adsorbents toward mercury (II). *Talanta*, 79(5) 877-886.
- Grün M., Lauer I. and Unger K. K. (1997). The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41. *Adv. Mater.*, 9(2), 254-257.
- Ghasemi M., Khosroshahy M. Z., Abbasabadi A. B., Ghasemi N., Javadian H. and Fattahi M. (2015). Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni (II) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Powder Technol.*, 274(12), 362-371.

- Hakami O., Zhang Y. and Banks C. J. (2012). Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water. *Wat. Res.*, 46(4), 3913-3922.
- Hasar H. (2003). Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. *J. Hazard. Mater.*, 97(8), 49-57.
- Idris S. A., Harvey S. R. and Gibson L. T. (2011). Selective extraction of mercury (II) from water samples using mercapto functionalised-MCM-41 and regeneration of the sorbent using microwave digestion. *J. Hazard. Mater.*, 9(2), 171-176.
- Kadirvelu M., Kanmani N., Senthilkumar A. and Subburam J. (2004). Separation of mercury (II) from aqueous solution by adsorption onto an activated carbon prepared from *Eichhornia crassipes*. *Adsorp. Sci. Technol.*, 22(5), 207-222.
- Kiran I., Akar T., Ozcan A. S., Ozcan A. and Tunali S. (2006). Biosorption kinetics and isotherm studies of Acid Red 57 by dried *Cephalosporium aphidicola* cells from aqueous solutions. *Biochem. Eng. J.*, 31(3), 197-203.
- Khalil K. M. S. (2007). Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature. *J. Colloid Interface Sci.*, 315(5), 562-568.
- Kula I., Uğurlu M., Karaoğlu H. and Celik A. (2008). Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. *Bioresour. Technol.*, 99(4), 492-501.
- Lohani M. B., Singh A., Rupainwar D. and Dhar D. (2008). Studies on efficiency of guava (*Psidium guajava*) bark as bioadsorbent for removal of Hg (II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 159(5), 626-629.
- Liu J., Yin D., Qin L. and Yin D. (2005). New catalysts for diels-alder reaction of myrcene and acrolein prepared by solid-state interaction, of MCM-41 silica and $ZnCl_2$. *Studies Surf. Sci. Catal.*, 156(3), 815-822.
- Maibach H. I. and Menné T. (1989). *Nickel and the Skin: Immunology and Toxicology*. CRC Press. 101(2), 20-35.
- Pereira L. S., Cordery I. and Iacovides I. (2009). *Coping with water scarcity: Addressing the challenges*. Springer Science and Business Media.
- Pérez-Quintanilla D., Sánchez A., del Hierro I., Fajardo M. and Sierra I. (2007). Preparation, characterization, and Zn^{2+} adsorption behavior of chemically modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole. *J. Colloid a Interface Sci.*, 313(3), 551-562.
- Pérez-Quintanilla D., Del Hierro I., Fajardo M. and Sierra I. (2006). 2-Mercaptothiazoline modified mesoporous silica for mercury removal from aqueous media. *J. Hazard. Mater.*, 134(3), 245-256.
- Puanngam M. and Unob F. (2008). Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg (II) ions. *J. Hazard. Mater.*, 154(5), 578-587.
- Ravikovitch P. I., Haller G. L. and Neimark A. V. (1998). Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76(6), 203-226.
- Raji F. and Pakizeh M. (2013). Study of Hg (II) species removal from aqueous solution using hybrid $ZnCl_2$ -MCM-41 adsorbent. *Appl. Surf. Sci.*, 282(8), 415-424.
- Selvam P., Bhatia S. K. and Sonwane C. G. (2001). Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Indust. Eng. Chem. Res.*, 40(3), 3237-3261.

- Uğurlu M., Kula I., Karaoğlu M. H. and Arslan Y. (2009). Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using activated-carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Environ. Progress Sustain. Energy*, 28(4), 547-557.
- Viraraghavan T. and de Maria F. (1998). Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite. *J. Hazard Mater*, 57(7), 59-70.
- Wu C., Kong Y., Gao F., Wu Y., Lu Y., Wang J. and Dong L. (2008). Synthesis, characterization and catalytic performance for phenol hydroxylation of Fe-MCM41 with high iron content. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 113(9), 163-170.
- Zhai D., Zhang K., Zhang Y., Sun H. and Fan G. (2012). Mesoporous silica equipped with europium-based chemosensor for mercury ion detection: synthesis, characterization, and sensing performance. *Inorganica Chimica Acta*, 387(6), 396-400.
- Raji F., Saraeian A., Pakizeh M. and Attarzadeh F. (2015). Removal of Pb (ii) from aqueous solution by mesoporous silica MCM-41 modified by ZnCl₂: kinetics, thermodynamics, and isotherms. *RSC Adv.*, 5(1), 37066-37077.

Ni(II) Removal from Aqueous Solutions using Nanostructured Sorbent MCM-41 Modified by ZnCl₂

Foad Raji^{1*} and Asma Rahimi²

¹ Department of Chemistry Engineering, Faculty of Technology, Mashhad University, Mashhad, Iran

² Department of Chemistry Engineering, Faculty of Technology, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

*Corresponding Author: Foad.raji@gmail.com

Received: June 14, 2015

Accepted: September 7, 2015

Abstract:

In this study, MCM-41 was prepared via hydrothermal method in presence of ethanol as a co-solvent and co-surfactant in alkaline media. Inorganic sorbent ZnCl₂-MCM-41 was synthesized via covalent grafting method by dispersion of samples into pure toluene for solid state interaction between silanol groups of MCM-41 surface and ZnCl₂ particles. Samples were characterized by nitrogen adsorption analysis, XRD, BET surface area, and FTIR spectrometry. MCM-41 BET surface area measured was 1099 m²/g, which was later reduced to 602 m²/g after incorporation of ZnCl₂ particles onto MCM-41 surface. Effect of different experimental conditions such as solution temperature, pH, contact time, and initial concentration of Ni (II) ions were investigated on the amount of nickel adsorption. For experimental data, the Langmuir isotherm showed a better fit than Freundlich isotherm, which indicates that nickel adsorption onto inorganic sorbent was homogeneous and monolayer. At optimum conditions, maximum adsorption capacity of Ni (II) by sorbent obtained was 303 mg/g according to Langmuir isotherm. Pseudo-second order model predicted kinetic of nickel adsorption onto synthesized sorbent better than other models. Free energy was 9.8 kJ/mol determined by Dubinin-Radushkevich model, which confirms chemical nature of nickel adsorption onto synthesized sorbent.

Keywords: MCM-41, Adsorption, ZnCl₂, Ni (II) ion.