



## جذب یون سریم (III) به وسیله MCM-41 عامل دار شده با گروه آمینوسیلان

حسین فقیهیان<sup>\*</sup>، سمیرا خونساری، شیما نصری نصرآبادی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

(دریافت مقاله: ۹۰/۳/۱۸، نسخه نهایی: ۹۰/۱۰/۱۴)

**چکیده:** در این پژوهش ماده‌ی مزوپروس MCM-41 با استفاده از CTAB به عنوان قالب و TEOS به عنوان منبع سیلیکا سنتز شد. به منظور افزایش ظرفیت جذب، سطح جاذب‌های سنتز شده با ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح شد. ساختار جاذب‌ها با استفاده از روش‌های IR، XRD، BET و TG-DTG بررسی شدند. از جاذب NH<sub>2</sub>-MCM-41 برای حذف یون سریم (III) از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. اثر شرایط تجربی شامل pH، غلظت اولیه کاتیون، زمان تماس و دما بررسی شدند، و نیز بیشینه‌ی جذب در pH = ۶ به دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** مزوپروس MCM-41؛ ظرفیت جذب؛ جاذب NH<sub>2</sub>-MCM-41؛ سریم (III).

### مقدمه

از مشکلاتی که صنعت هسته‌ای امروز با آن مواجه است احتمالاً هیچکدام به بزرگی مشکل پسماندهای پرتوزا و چگونگی دفع دائمی آنها نیست. مواد پرتوزا علاوه بر سمیت شیمیایی به دلیل تابش پرتوهای زیان‌آور در اثر واپاشی، از جمله مواد سرطان‌زا به حساب می‌آیند و چنانچه مقادیر کمی از آنها از طریق آب، هوا و یا از طریق زنجیره‌ی غذایی وارد بدن شود با گذشت زمان موجب بروز سرطان و یا آثار زیان‌آور ژنتیکی در نسل‌های بعدی می‌شوند. روش‌های متعددی در جداسازی و یا حذف یون‌های فلزی سنگین و پاره‌های گوناگون شکافت هسته‌ای وجود دارد. مهم‌ترین آنها روش‌های استخراج با حلال‌ها و معرف‌های مختلف عبارتند از [۱]، کروماتوگرافی [۲]، فرایندهای تبادل یون [۳]، تصعید [۴]، و جذب با جاذب‌های سطحی [۵، ۶] که برای جداسازی، جذب و تثبیت رادیونوکلوئیدها بکار می‌روند. مواد مزوپروس، به دلیل سطح گسترده، تخلخل فراوان و اندازه-ی ذرات قابل کنترل، جاذب‌های مناسبی برای رفع آلودگی

فلزات سنگین‌اند. در این پژوهش ماده‌ی مزوپروس MCM-41 عامل‌دار شده با گروه آمینوسیلان برای جداسازی و جذب کاتیون سریم (III) بکار گرفته شد.

### روش بررسی

#### مواد آزمایش

در این پژوهش تترا اتیل اورتو سیلیکات، ستیل تری متیل آمونیوم برماید، آمونیوم هیدروکسید، تولوئن، ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان، سریم (III) نیترات ۶ آبه از شرکت مرک خریداری شده‌اند.

#### سنتز MCM-41

نخست ۴ گرم ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) را در یک لیتر محلول ۱/۱ مولار آمونیوم هیدروکسید حل کرده، و سپس با اضافه کردن ۱۶ میلی لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به عنوان منبع اولیه‌ی سیلیکا به محلول و با همزدن آن با یک دستگاه تکان دهنده به مدت ۱۰ دقیقه مخلوطی به

\* نویسنده مسئول، تلفن-نمبر: ۳۲۱۳۰۹۵ (۰۳۲۱)، پست الکترونیکی: Faghihian@iaush.ac.ir

دمای محیط در دستگاه تکان دهنده به هم زده شد. در انتها، فازهای جامد و آبگون و با استفاده از یک مرکز گریز از هم جدا شدند و غلظت محلول به روش طیفسنجی اتمی (ICP) اندازه‌گیری شد.

#### اثر غلظت

برای بررسی اثر غلظت، ۱۰ محلول از سریم (III) در گستره غلظتی ۰/۰۰۰۰۷۱۴-۰/۰۰۰۰۷۱۴ مولار و با حجم ۵۰ میلی‌لیتر در pH بهینه تهیه و در بطری‌های پلی اتیلن در تماس با جاذب اصلاح شده قرار داده شد. محلول‌های تهیه شده به مدت ۴۸ ساعت، در دمای محیط در دستگاه تکان‌دهنده به هم زده شد. پس از گذشت زمان مورد نظر، جاذب جداسازی و غلظت سریم (III) در محلول اندازه‌گیری شد.

#### اثر زمان تماس

در گستره‌ی زمانی ۲ تا ۴۸ ساعت و در شرایط بهینه، غلظت و pH تأثیر زمان تماس در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. در فاصله‌های زمانی تعیین شده، فاز محلول از فاز جامد جدا شده و سریم (III) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

#### اثر دما

با تغییر دمای حمام آب در دستگاه تکان دهنده، میزان جذب کاتیون در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و در شرایط بهینه از نظر غلظت، pH و زمان تماس، اندازه‌گیری شد.

#### بحث و بررسی

##### شناسایی نمونه‌ها

##### XRD

طیف‌های XRD نمونه‌های MCM-41 مرجع [۸] (a)، MCM-41 سنتز شده (b) و NH<sub>2</sub>-MCM-41 (c)، در شکل ۱ نشان داده شدند. الگوی پراش پرتو X وابسته به نمونه‌ی MCM-41، یک خط طیفی قوی (۱۰۰) در  $2\theta$  برابر ۲/۵ و دو خط طیفی ضعیف‌تر (۱۱۰) و (۲۰۰) از خود نشان می‌دهد که نشان‌دهنده‌ی وجود ساختار مزوپوری هگزاگونالی است. پس از تثبیت ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان بر بستر مزوپوری MCM-41 الگوی پراش و در نتیجه تقارن ششگوشی کاملاً حفظ می‌شود. انحراف، پهن شدگی و کاهش شدت، شواهدی برای تثبیت ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان بر بستر مزوپوری و در حفره‌ها و کانال‌های آن است [۸].

دست آمد که آن را به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار دادیم. محصول حاصل را پس از فیلتر کردن، شسته و خشک کردیم و برای جدا شدن مولکول‌های آلی قالب دهنده عمل کلسینه شدن در دمای K ۸۲۳، به مدت ۲۴ ساعت انجام شد [۷].

##### سنتز NH<sub>2</sub>-MCM-41

۲/۵ گرم از جاذب سنتز شده با ۱۷ میلی لیتر ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان [شاری] در ۲۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک، و پس از ۱۸ ساعت رفلکس شد. جاذب حاصل، فیلتر و با حلال تولوئن شستشو داده شد، سپس به مدت ۲۴ ساعت درون آن قرار گرفت. در نهایت جاذب خشک شده، را آسیاب کردیم [۷].

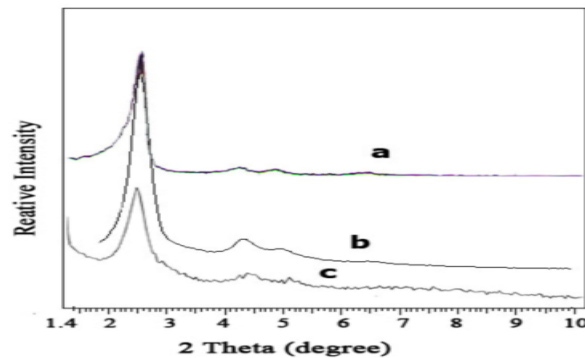
##### شناسایی نمونه‌ها

برای شناسایی جاذب سنتز شده، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها با دستگاه XRD مدل D8ADVANCE ساخت شرکت بروکر و با استفاده از منبع مس با خط طیفی K $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگسترم تهیه گردید. برای تهیه‌ی طیف‌های IR از دستگاه IR مدل Impact-400 D ساخت شرکت Nicolet استفاده شد. بدین منظور هر نمونه به نسبت ۱:۱۰۰ با پودر KBr مخلوط شد و پس از آسیاب کردن و تهیه‌ی قرص، طیف فرسرخ نمونه‌ها در ناحیه‌ی  $4000-400$  cm<sup>-1</sup> دیده شد. برای اندازه‌گیری سطح ویژه‌ی نمونه‌ها، از روش (BET) به وسیله جذب سطحی گاز ازت در دمای ازت مایع از دستگاه Monosorb surface area analyzer استفاده شد. به منظور تهیه‌ی طیف تجزیه گرمایی نمونه‌ها با استفاده از جرم گرمایی مدل TA400 ساخت شرکت متلر، فرآیند گرمادهی در بازه‌ی دمایی ۲۵-۹۰۰°C در فشار جو و با سرعت گرمادهی ۲۵ درجه‌ی سانتیگراد در دقیقه و در محیط گاز ازت، انجام گرفت.

##### بررسی جذب

##### اثر pH

برای بررسی اثر pH، ۴ محلول با غلظت ۰/۰۰۰۰۷۱۴ مولار از کاتیون سریم (III) با حجم ۵۰ میلی لیتر، در گستره‌ی pH ۲ تا ۶ تهیه کرده و در بطری‌های پلی اتیلنی در تماس با جاذب اصلاح شده قرار گرفت. محتویات ظرف به مدت ۴۸ ساعت در



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (a) MCM-41 مرجع (b) MCM-41 سنتز شده و (c) NH<sub>2</sub>-MCM-41.

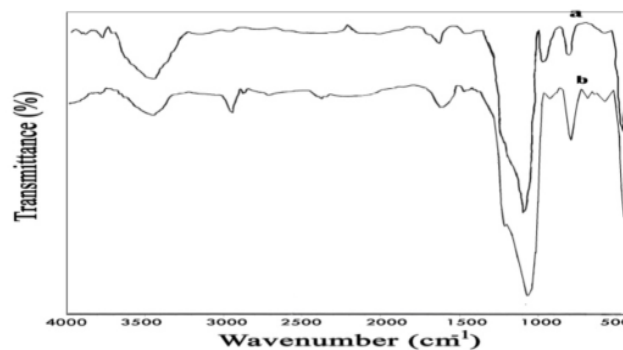
های جذبی موجود در ناحیه  $1598\text{cm}^{-1}$  و  $1650\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های خمشی گروه‌های NH گروه آمینو سیلان مربوط است [۹]. بسامدهای جذبی موجود در نواحی  $2878\text{cm}^{-1}$  و  $2934\text{cm}^{-1}$  به زنجیر الکیل گروه‌های آمینو پروپیل وابسته است [۱۱].

#### آنالیز گرمایی

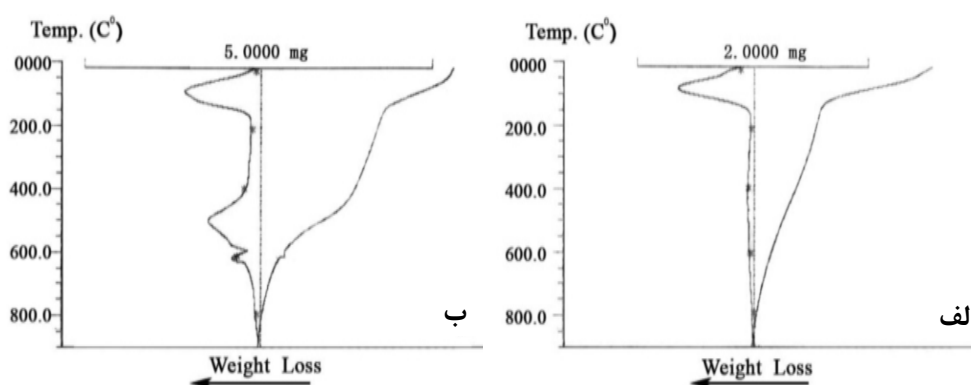
در طیف آنالیز گرمایی نمونه‌ی MCM-41 پیش و پس از اصلاح (شکل ۳ الف، ب)، کاهش وزن نشان داده شده در دمای کمتر از  $200^\circ\text{C}$  به آب جذب سطحی شده و حلال باقی مانده روی سطح و حفره‌ها مزوپور است. خروج مواد آلی در نمونه‌ی اصلاح شده از دمای  $400^\circ\text{C}$  آغاز می‌شود و تا دمای  $600^\circ\text{C}$  ادامه می‌یابد و با توجه به عدم وجود گروه‌های آلی غیر از گروه آمینوسیلان در ترکیب NH<sub>2</sub>-MCM-41 کاهش وزن در این دما را می‌توان به گروه‌های آمین تثبیت شده روی بستر نسبت داد. بنابراین نتایج حاصل از آنالیز گرمایی نیز تثبیت گروه آمین بر بستر MCM-41 را تایید می‌کند [۱۰].

#### FT-IR

طیف‌های FT-IR ثبت شده در مورد جذب MCM-41 و شکل اصلاح شده آن NH<sub>2</sub>-MCM-41 در شکل ۲ نشان داده شده است. بسامدهای جذبی موجود در  $467\text{cm}^{-1}$  و  $810\text{cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش‌های خمشی Si-O-Si و ارتعاش‌های کششی متقارن Si-O-Si در MCM-41 و شکل اصلاح شده‌ی آن است [۹]. بسامد جذبی موجود در  $1093\text{cm}^{-1}$  با شانه پهن در  $1200\text{cm}^{-1}$ ، به ارتعاش‌های کششی نامتقارن Si-O-Si وابسته است، با این تفاوت که در نمونه‌ی اصلاح شده این قله به سمت طول موج کمتر ( $1085\text{cm}^{-1}$ ) جابه‌جا می‌شود. [۱۰]. بسامد جذبی موجود در ناحیه‌ی  $3778\text{cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش‌های کششی Si-OH آزاد در نمونه‌ی MCM-41 است که در نمونه اصلاح شده محو شده است [۹]. بسامد جذبی پهن  $3200-3600\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی هیدروژن‌های گروه‌های Si-OH در نمونه‌ی اصلاح نشده وابسته است [۹]. بسامد جذبی موجود در  $3300-3600\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی NH گروه آمینو سیلان مربوط می‌شود که با ارتعاش‌های کششی گروه Si-OH همپوشانی کرده است [۹، ۱۰]. بسامد-



شکل ۲ طیف فروسرخ نمونه‌های MCM-41 (a) قبل از اصلاح سطح (b) پس از اصلاح سطح.



شکل ۳ منحنی TG/DTG نمونه های MCM-41 (الف) قبل از اصلاح سطح (ب) پس از اصلاح سطح.

بررسی جذب کاتیون سریم (III) به وسیله‌ی جاذب و بهینه سازی پارامترهای موثر بر جذب، به وسیله‌ی جاذب اصلاح شده انجام شد. این نتایج حاکی از توانایی بالای جذب این جاذب اصلاح شده در جذب کاتیون سریم (III) است.

#### اثر pH

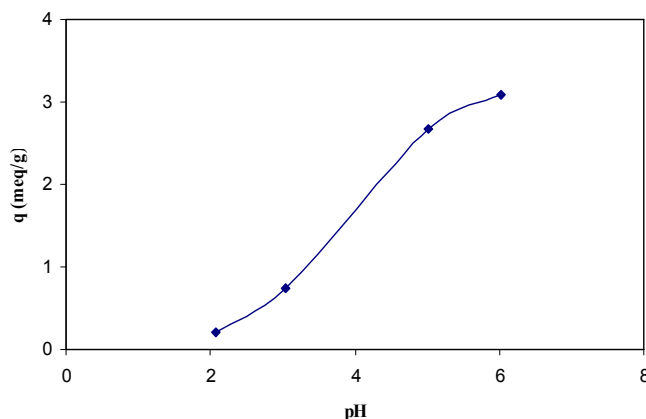
نتایج حاصل از بررسی تأثیر pH بر جذب یون سریم (III) به وسیله‌ی  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  اصلاح شده در شکل ۴ مشاهده می‌شود. اثر pH در گستره‌ی ۲ تا ۶ بررسی شد و معلوم شد که با افزایش pH میزان جذب افزایش می‌یابد. به طور کلی، می‌توان کاهش رقابت بین  $\text{H}^+$  و کاتیون‌ها برای واکنش با گروه‌های عاملی، یکسان و نیز کاهش بار مثبت سطح که منجر به افزایش برهمکنش الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و کاتیون‌های فلزی می‌شود، دو دلیل مهم برای افزایش جذب سریم (III) در برابر افزایش pH عنوان کرد. میزان یون سریم (III) در محلول با روش ICP اندازه‌گیری شده است.

#### مساحت سطح ویژه نمونه‌ها

با روش جذب-واحد جذب و به کارگیری معادله‌ی BET، مساحت سطح ویژه‌ی نمونه‌ها قبل از اصلاح سطح و پس از آن اندازه‌گیری شد. مساحت سطح ویژه MCM-41 قبل از اصلاح سطح  $961 \text{ m}^2/\text{g}$  و پس از اصلاح سطح  $198 \text{ m}^2/\text{g}$  گزارش شد. این نتایج بیانگر کاهش چشمگیر در مساحت سطح ویژه پس از اصلاح سطح است که این کاهش مساحت سطح ویژه را می‌توان به دلیل قرار گرفتن گروه‌های  $\text{NH}_2$  در منافذ سطح نمونه‌ها نسبت داد.

#### بررسی جذب

با توجه به بررسی‌های انجام شده در مورد جذب یون فلزی سریم (III) توسط نمونه MCM-41 قبل و پس از اصلاح، مشخص شد که نمونه‌ی قبل از اصلاح نسبت به نمونه‌ی اصلاح شده، جذب قابل توجهی از خود نشان نمی‌دهد. اما پس از اصلاح سطح نمونه فوق در میزان ظرفیت جذب افزایش چشمگیری مشاهده شد. بنابراین تمام آزمایش‌های مربوط به



شکل ۴ تاثیر تغییرات pH بر روی میزان جذب سریم به وسیله‌ی  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  (حجم =  $50 \text{ mL}$ ، غلظت =  $100 \text{ mg/L}$ ، جاذب =  $0.1 \text{ g}$ ، زمان تماس =  $48 \text{ h}$ ).

**اثر غلظت**

بررسی به وسیله جاذب اصلاح شده ی NH<sub>2</sub>-MCM-41 را براساس نتایج تجربی نشان می دهند. براساس نتایج (جدول ۱) مقدار ضریب همبستگی برای تکدمای لانگمویر بیشتر از فروندلیچ بوده است، بنابراین جذب از تکدمای لانگمویر پیروی می کند. چنانکه ملاحظه می شود ظرفیت جذب بالای جاذب اصلاح شده یاد شده ناشی از تأثیرهای کمپلکس [همبافت] بین یون فلزی و گروه آمین موجود روی سطح اصلاح شده است.

**بررسی پارامترهای ترمودینامیکی**

برای محاسبه تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) و تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) وابسته به فرایندهای جذب مورد نظر، از معادله معروف وانت هوف به صورت رابطه زیر استفاده می شود [۱۳].

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

چنانکه این معادله نشان می دهد، یک رابطه خطی بین  $\ln k_d$  و عکس دما وجود دارد. لذا اگر این خط مستقیم ترسیم شود، از روی ضریب زاویه و عرض از مبدا آن می توان به ترتیب مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  را محاسبه کرد (شکل ۱۰). با دقت در مقدار گرمای واکنش (جدول ۲)، ملاحظه می شود که در مورد جذب سریم (III) به وسیله نمونه ی اصلاح شده، این مقدار مثبت است. یعنی فرایند جذب گرماگیر بوده است. همچنین منفی بودن انرژی آزاد گیبس دلیلی بر آن است که فرایند جذب گونه های بررسی شده، در شرایط کاری به کار گرفته شده، به طور خودبه خودی پیش می رود.

با افزایش غلظت سریم (III)، مقدار جذب افزایش یافته و در نهایت در حد مشخصی ثابت باقی می ماند (شکل ۵). این امر نشان دهنده ی آن است که با افزایش غلظت، تعداد کاتیون های بیشتری در مجاورت جایگاه های NH<sub>2</sub> واقع در سطح MCM-41 قرار گرفته و تعداد برخوردهای موثر افزایش می یابد. در نهایت سطح جاذب از گونه ی جذب شونده ی اشباع شده و در واقع سطح جاذب به طور کامل با لایه ی از کاتیون سریم (III) پوشیده شده است و امکان اتصال های بیشتر سریم (III) با سطح جاذب از بین می رود.

**اثر زمان تماس**

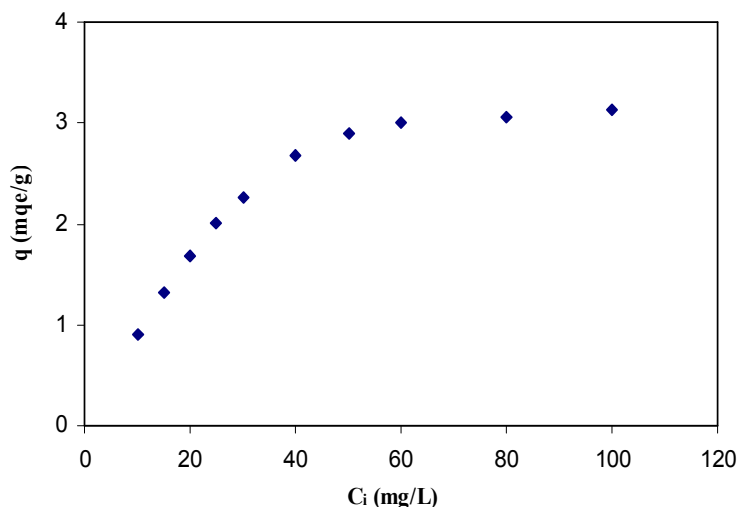
اثر زمان تماس روی میزان جذب سریم (III) به وسیله ی NH<sub>2</sub>-MCM-41 در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش می یابد و به حد ثابتی می رسد. ملاحظه می شود که پس از ۲۴ ساعت، میزان جذب در مقدار ثابتی متوقف می شود که نشانه ی برقراری تعادل کامل در فرایند جذب است.

**اثر دما**

بررسی ها نشان می دهد که افزایش دمای محیط واکنش اثر مستقیمی بر روی میزان جذب دارد که این خود نشانه ی گرماگیر بودن فرایند جذب سریم (III) به وسیله ی جاذب NH<sub>2</sub>-MCM-41 است (شکل ۷).

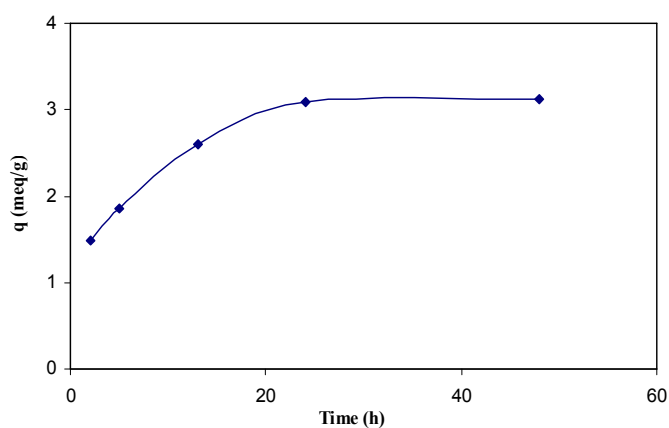
**بررسی تک دماهای جذبی**

شکل ۸ و ۹ تک دماهای لانگمویر و فروندلیچ کاتیون مورد

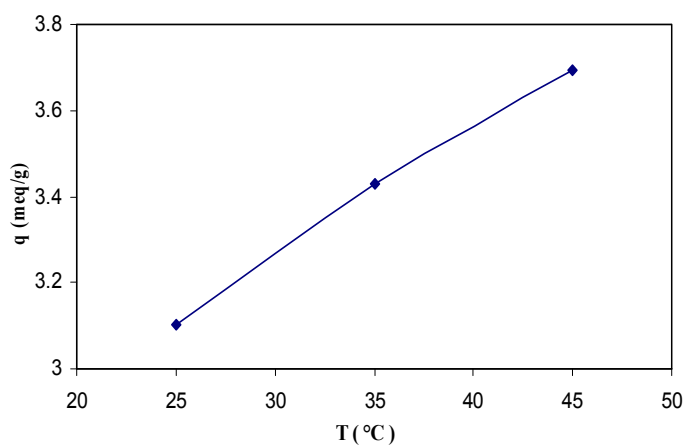


شکل ۵. تأثیر تغییرات غلظت بر میزان جذب سریم به وسیله ی NH<sub>2</sub>-MCM-41

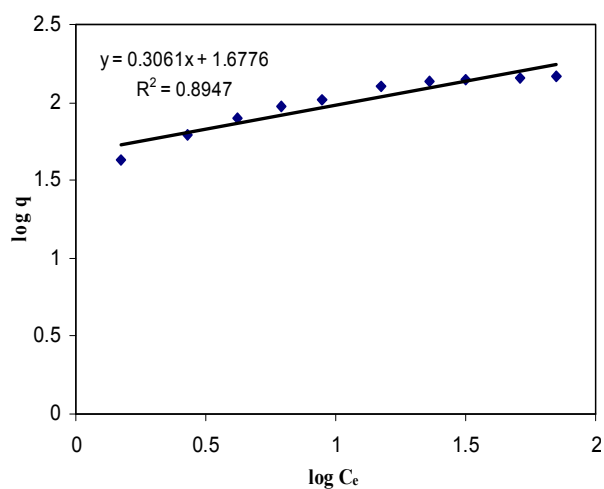
(حجم = ۵۰ mL، pH = ۶، جذب = ۰.۰۱ g، زمان تماس = ۴۸ h).



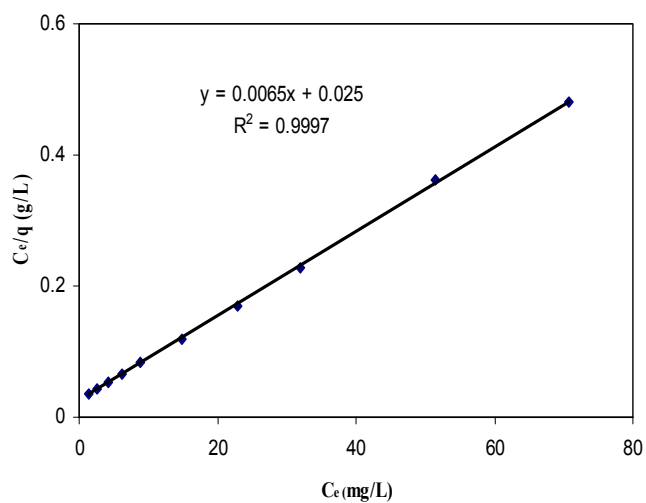
شکل ۶ تاثیر تغییرات زمان تماس روی میزان جذب سریم به وسیله ی NH<sub>2</sub>-MCM-41 (حجم = ۵۰ mL، غلظت = ۱۰۰ mg/L، pH = ۶، جذب = ۰٫۱ g).



شکل ۷ تاثیر تغییرات دما روی میزان جذب سریم به وسیله ی NH<sub>2</sub>-MCM-41 (حجم = ۵۰ mL، غلظت = ۱۰۰ mg/L، pH = ۶، جذب = ۰٫۱ g، زمان تماس = ۲۴ h).



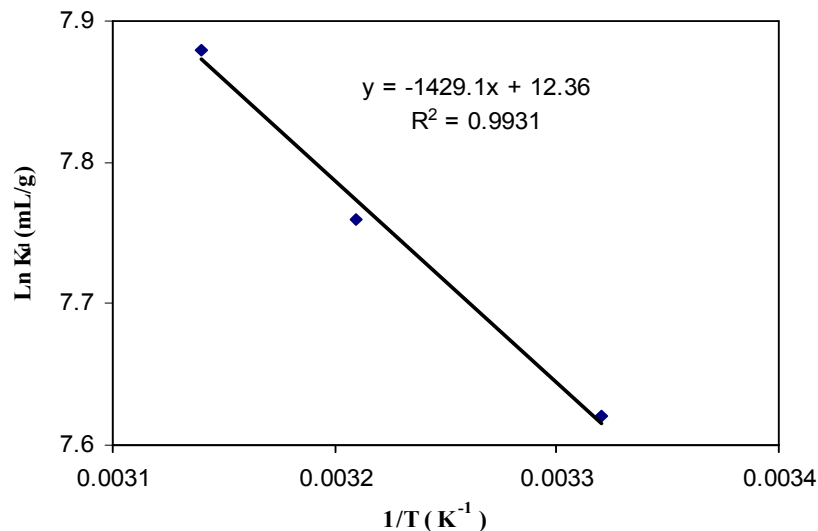
شکل ۹ تک‌دما ی فروندلیچ مربوط به جذب سریم.



شکل ۸ تک‌دما d لانگمویر مربوط به جذب سریم.

جدول ۱ مقادیر ثابت‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب کاتیون سریم (III) به وسیله NH<sub>2</sub>-MCM-41.

تک‌دمای فروندلیچ			تک‌دمای لانگمویر			جذب شونده	جاذب
R2	n	Kf ((mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> )	R2	b(L/mg)	q(mg/g)		
۰٫۸۹۴۷	۳٫۲۷	۴۷٫۶۰	۰٫۹۹۹۷	۰٫۲۶۰	۱۵۳٫۸۵	سریم	NH <sub>2</sub> -MCM-41

شکل ۱۰ تغییرات Ln Kd بر حسب 1/T در جذب کاتیون سریم به وسیله NH<sub>2</sub>-MCM-41.جدول ۲ کمیت‌های ترمودینامیکی در مورد جذب کاتیون سریم (III) به وسیله NH<sub>2</sub>-MCM-41.

$\Delta G^\circ\#$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	جذب شونده	جاذب
-۱۸٫۷۴	۱۰۲٫۷۶	۱۱٫۸۸	سریم	NH <sub>2</sub> -MCM-41

# = ۲۵°C

## برداشت

با سنتز مزوپروس MCM-41 و اصلاح آن توسط گروه‌های آمینی، می‌توان جاذب مناسبی برای جذب سریم (III) تهیه کرد. این جاذب ظرفیت جذب مطلوبی از خود نشان می‌دهد. بیشینه جذب سریم (III) در pH = ۶ به دست آمد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه کاتیون و دما افزایش می‌یابد. همچنین زمان بهینه برای جذب کاتیون سریم (III) به وسیله جاذب سنتز شده ۲۴ ساعت انتخاب شد. پارامترهای لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب تعیین و مشخص شد که فرایند جذب از مدل لانگمویر پیروی کرده و ضریب همبستگی در حدود ۰٫۹۹ بدست آمد. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب در شرایط بکار گرفته شده گرماگیر و خودبه‌خودی است.

## مراجع

- [1] Morrison S. J., Spangler R. R., "Extraction of uranium and molybdenum from aqueous solution: a survey of industrial materials for use in chemical barriers for uranium mill tailings remediation", Environmental Science and Technology 26 (1992) 1922-1931.
- [2] Betti M. J., "Use of ion chromatography for the determination of fission products and actinides in nuclear applications", Chromatography A 789 (1997) 369-379.
- [3] Phuong T. T. T., Tam T. T., Hung N. P., Sung J. K., "Adsorption of lead from water by thiol-functionalized SBA-15 silicas", Journal of Materials Science 45 (2010) 2952-2957.
- [4] Fedoseev E. V., Aizenberg M. I., Davydov A. V., Myasoedov B. F. J., "Separation of actinide and fission product elements by means of

- mesoporous and nano mesoporous silica*”, Chemical Engineering Journal 153 (2009) 70–79.
- [10] Bois L., Bonhommé A., Ribes A., Pais B., Raffin G., Tessier F., “*Functionalized silica for heavy metal ions adsorption*”, Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 221 (2003) 221-230.
- [11] Koon F. L., King L. Y., Gordon M., “*Selective mesoporous adsorbents for  $Cr_2O_7^{2-}$  and  $Cu^{2+}$  separation*”, Microporous and Mesoporous Materials 100 (2007) 191-201.
- [12] Gueu S., Yao B., Adouby K., Ado G., “*Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the plam tree*”, International Journal of Environmental Science and Technology 4 (2007) 11-17.
- [13] Sari A., Soylak M., “*Equilibrium and thermodynamic studies of stearic acid adsorption on celtek clay*”, Journal of the Serbian Chemical Society 72 (2007) 485-494.
- thermochromatography and fractional sublimation of their  $\beta$ -diketonates*”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 136 (1989) 395-403.
- [5] Perez-Quintanilla D., Del Hierro I., Fajardo M., Sierra I., “*Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: Synthesis, characterization and employment for Hg (II) adsorption*”, Microporous and Mesoporous Materials 89 (2006) 58-68.
- [6] Kang T., Park Y., Choi K., Lee J. S., Yi J., “*Ordered mesoporous silica (SBA-15) derivatized with imidazol-containing functionalities as a selective adsorbent of precious metal ions*”, Journal of Materials Chemistry 14 (2004) 1043-1049.
- [7] Koon F. L., King L.Y., Gordon M., “*Efficient approach for  $Cd^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  removal and recovery using mesoporous adsorbent with tunable selectivity*”, Environmental Science and Technology 41 (2007) 3329-3334.
- [8] Saad R., Hamoudi S., Belkacemi K., “*Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized mesoporous silicas*”, Journal of Porous Materials 15 (2008) 315-323.
- [9] Heidari A., Younesi H., Mehraban Z., “*Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by aminofunctionalized*