

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

ELIMINACIÓN DE Cd y Pb UTILIZANDO MATERIALES MCM-41 PURO DE ÓXIDO DE SILICIO Y FUNCIONALIZADO CON 3-METOXI-MERCAPTOPROPILSILANO

*Ernesto Bastardo-González¹
Rosa A. Malavé¹
Joaquín L. Brito²

ELIMINATION OF Cd AND Pb USING MCM-41 PURELY
SILICEOUS MATERIALS AND FUNCTIONALIZED WITH
(3-MERCAPTOPROPYL)TRIMETHOXYSILANE

Recibido el 2 de junio de 2016; Aceptado el 15 de julio de 2017

Abstract

A purely siliceous mesoporous material MCM-41 was prepared and then functionalized with (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane to be used as adsorbents in solutions of known concentrations of cadmium and lead. The XRD patterns showed the typical reflections of the hexagonal structure of the starting MCM-41 material in the (100), (110), (200) and (210) planes, with specific area by the BET method of 992 m²/g. The functionalized material showed a diffraction pattern with the basal reflection (100) with an intensity decrease product of the structural disorder due to the incorporation of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane with a BET specific area of 786 m²/g. By FTIR the efficiency of the functionality process was proved, observing the bands of the different groups of the functionality agent, while by ¹³C NMR the peaks of the carbon atoms of the thiol group (Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH) were distinguished. The removal of Pb²⁺ y Cd²⁺ ions was performance using a batch system and the Langmuir model the grams adsorbed by the studied solids were determined, obtaining a Pb > Cd tendency. This study showed that the metals have higher affinity towards MCM-41F, moreover pH 5 was the optimum one to adsorb higher amount of ions, product of a lower amount of hydronium ions in the medium that interfere the metal-active sites interaction.

Key Words: MCM-41, functionality, heavy metals MCM-41.

¹ Departamento de Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Laboratorio de Química de Superficies, Venezuela.

² Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Química. Laboratorio de Química de Superficies, Venezuela.

*Autor correspondiente: Departamento de Química, Universidad de Oriente. Av. Universidad, Cerro Colorado, Cumaná, Estado Sucre. 6101. Email: ernieluis@hotmail.com, elbastardo@udo.edu.ve

Resumen

Se sintetizó un material mesoporoso MCM-41 puro de óxido de silicio y fue funcionalizado con (3-mercaptopropil)trimetoxisilano, para ser utilizados como adsorbentes en soluciones de concentraciones conocidas de cadmio y plomo. Los patrones de DRX mostraron las reflexiones típicas de la estructura hexagonal del material MCM-41 de partida, en los planos (100), (110), (200) y (210), con un área específica por el método de BET de 992 m²/g. El material funcionalizado mostró un patrón de difracción con la reflexión basal (100), con un decrecimiento en sus intensidades producto del desorden estructural, ocasionado a la incorporación del (3-mercaptopropil)trimetoxisilano, con un área específica de BET de 786 m²/g. Por FTIR se comprobó la eficiencia del proceso de funcionalización, observándose las bandas de los diferentes grupos funcionales del agente funcionalizante, mientras que por RMN¹³C los picos de los átomos carbonos del grupo tiol (Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH) fueron distinguidos. La remoción de los iones Pb²⁺ y Cd²⁺ fue realizada usando un sistema batch y empleando el modelo de Langmuir se determinó los gramos adsorbidos por los sólidos estudiados, obteniéndose que la tendencia Pb > Cd. Este estudio mostró que los metales tuvieron mayor afinidad por el MCM-41F, además el pH 5 fue el óptimo, para la adsorción de mayor cantidad de iones, producto de la menor cantidad de iones hidronio en el medio que interfieren en la interacción metal-sitio activo.

Palabras clave: MCM-41, funcionalización, metales pesados.

Introducción

El estudio de los metales pesados ha tenido gran importancia durante los últimos 30 años, debido al grado de contaminación que éstos causan en algunos ambientes naturales, tales como ríos, estuarios, lagunas y aguas costeras (Adriano, 1986). El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes; una de ellas es de origen litogénico o geoquímico, a partir de los minerales lixiviados por agua de lluvia y otros fenómenos naturales, que son arrastrados al curso del agua. Las fuentes contaminantes más importantes de metales a los cuerpos de agua, suelo y aire son las actividades humanas, la minería, aguas domésticas y los procesos industriales (Sadiq, 1992). El cadmio es, probablemente, el elemento más biotóxico y un contaminante importante del ambiente por la variedad de sus usos. Los aportes antropogénicos del metal son considerados su principal fuente al medio ambiente marino. Es bien conocido el efecto nocivo del cadmio en los seres vivos, en los humanos produce inflamación gastrointestinal, así como lesiones hepáticas y renales. El plomo es utilizado principalmente en las baterías, en aditivos de la gasolina, en las soldaduras, líquidos anticorrosivos, y pinturas decorativas por su excelente versatilidad y costo relativamente bajo (Moore y Ramammorthy, 1984). Este elemento no desempeña funciones en el metabolismo de los seres vivos y en bajas concentraciones causa efectos adversos. Los altos niveles de plomo en el cuerpo humano están asociados con los desordenes en el metabolismo, déficit neurofisiológico y retardo mental en los niños (Nrigu, 1988).

El MCM-41, uno de los miembros de la familia M41S de tamices moleculares mesoporosos, posee un arreglo hexagonal de poros uniformes, los cuales tienen un diámetro en el rango de 2-10 nm. Este arreglo hexagonal de poros, también se le conoce como estructura de panal de abeja, muy bien definido debido a las fuertes interacciones electrostáticas entre el surfactante y la fuente

inorgánica. Este tamiz mesoporoso es el más estudiado y conocido, debido a los diferentes usos que se le dan en distintas áreas (Manba *et al.*, 1998). Se ha estudiado ampliamente la funcionalización de este tamiz molecular, tanto con grupos tiol (Wu *et al.*, 2010; Faghihian y Fardmousavi, 2014), y amino (Zhu *et al.*, 2012; Faghihian y Naghavi, 2014; Ghorbani y Nowee, 2015), con el fin de mejorar las propiedades de adsorción del material, y hacerlo más eficiente para la remoción de iones de metales pesados, e incluso se ha reportado un estudio comparativo entre estos agentes funcionalizantes en la remoción de iones Cu^{2+} (Hamzah, 2012).

El método de langmuir para el estudio de procesos de adsorción es bien conocido, y tiene la expresión (Li, 1999):

$$\theta = \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

Ecuación(1)

Donde

C: Concentración de soluto en equilibrio con el adsorbente

$K_L = k_a/k_d$: Constante de disociación relacionada con la energía de la adsorción

θ : Fracción de la superficie cubierta o grado de recubrimiento

Debido a que $\theta = q/Q_{m\acute{a}x}$, la ecuación 1 queda, después de ordenada, como:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L Q_{m\acute{a}x}} + \frac{C}{Q_{m\acute{a}x}}$$

Ecuación(2)

Donde

q: Moles de soluto adsorbido por gramo de adsorbente

$Q_{m\acute{a}x}$: Cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente para cubrir totalmente la superficie

Si el sistema sigue el comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir, la gráfica del cociente C/q como función de la concentración de equilibrio C debe dar una línea recta de pendiente $1/Q_{m\acute{a}x}$ y ordenada al origen $1/K_L Q_{m\acute{a}x}$. La variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) está asociada a la constante de disociación de Langmuir, la cual suministra información sobre la espontaneidad de la reacción de adsorción. Esta función se calcula por medio de la ecuación:

$$\Delta G = -RTLnk$$

Ecuación(3)

Donde

R: Constante universal de los gases

T: Temperatura expresada en Kelvin

k : Constante de disociación de Langmuir (K_L) en el proceso de adsorción

A partir de las diferencias de concentraciones iniciales y finales de las soluciones se puede calcular q a través de la ecuación:

$$q = \frac{C_o - C_f}{m} * V$$

Ecuación(4)

Donde

C_o: Concentraciones inicialesC_f: Concentraciones finales

V: Volumen empleado

m: masa de muestra

Metodología

La parte experimental fue realizada en tres etapas: en la primera se sintetizó el material MCM-41 puro óxido de silicio, la segunda consistió en funcionalizar el material MCM-41 puro óxido de silicio de la primera etapa con (3-mercaptopropil)trimetoxisilano, y por último se realizó la adsorción del Cd y Pb en los dos materiales previamente sintetizados a pH 2 y 5

Síntesis del MCM-41 puro óxido de silicio

Se siguió para esta síntesis el procedimiento reportado por Méndez *et al.* (2013): en un beaker se mezclaron 150 mL de agua desionizada y 14.5 mL de hidróxido de tetrametilamonio (25% v/v) bajo agitación a 60°C. Posteriormente se adicionaron lentamente 18.3 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (99%) en agitación magnética constante. Por otro lado, se disolvieron 12.0 g de sílice en 100 mL de una solución de hidróxido de sodio 4.0 mol/L, y esta solución se agregó poco a poco a la solución surfactante, aún a 60 °C, con agitación constante. Se controló el pH con la adición de ácido sulfúrico 10% m/m hasta 9.5, y la mezcla reaccionante se dejó bajo agitación por 2 horas. El gel producido se dejó en añejamiento a ambiente por 24 horas. El sólido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa a 80 °C toda la noche, para finalmente calcinarlo a 550 °C por 8 horas, obteniendo así el material MCM-41 puro óxido de silicio, denotado como MCM-41P.

Funcionalización con (3-mercaptopropil)trimetoxisilano

Para el proceso de funcionalización se siguió el método descrito por Mercier y Pinnavaia (1998): se colocaron 500 mL de tolueno (99%) y 60 mL de (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (95%) en un balón matraz de tres bocas, provisto de un condensador, bajo agitación constante. Seguidamente, se le adicionó a la mezcla 8.0 g del material MCM-41 puro de óxido de silicio. La suspensión se dejó en reflujo por 24 horas a 90 °C. Se dejó enfriar el contenido del balón hasta temperatura ambiente, y el sólido se recuperó por filtración, se lavó con cloroformo y se secó a temperatura ambiente, obteniéndose así el material MCM-41 funcionalizado, denotado como MCM-41F.

Adsorción de Cd y Pb en el material MCM-41 puro óxido de silicio o el funcionalizado con 3-metoxi-mercaptopropilsilano

Se prepararon 250 mL de soluciones de diferentes concentraciones de cada uno de los metales en estudio. Para el cadmio, el rango de concentraciones fue de 0.5, 1, 1.5, y 2 ppm, para el plomo 5, 10, 15 y 20 ppm. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ fueron las fuentes de cadmio y plomo, respectivamente. Se tomaron 50 mL de estas soluciones y se ajustó el pH a 2 ó 5, según el caso, y se colocaron en varios erlenmeyers previamente rotulados. Seguidamente se pesó 0.5 g del material puro óxido de silicio o funcionalizado, y se adicionó a cada una de las soluciones. Se mantuvieron en constante agitación por 24 horas. Luego se filtró a gravedad cada una de las soluciones, se recogió el filtrado en balones aforados y se analizaron en un equipo de absorción atómica de la Perkin Elmer modelo 3110 previamente calibrado con soluciones patrones de los metales en estudio, para medir las concentraciones respectivas antes y después de cada adsorción con los materiales sintetizados. Todos los reactivos químicos usados en este trabajo fueron de grado analítico adquiridos a través de Aldrich. Cabe señalar que aunque existen otros modelos, como el de Freundlich, se ha observado que no existe una gran diferencia con el de Langmuir, lo cual los hace muy parecidos, por lo que para este trabajo se confió en el último para el procesamiento de los datos, por su sencillez y eficacia.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos utilizando un difractómetro Phillips PW 710 con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ (1.5418 Å) y filtro de níquel, una velocidad de paso de 0.02°/segundo en el rango 1-10°/2 θ . Las propiedades texturales del soporte y los catalizadores oxidicos fueron determinadas con un analizador automático Micromeritics ASAP 2010 a la temperatura del N_2 líquido. Las áreas específicas fueron calculadas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), el volumen de poro (V_p) se determinó a una presión relativa de 0.99 y el diámetro promedio de poros (D_{BJH}) fue estimado por medio de la aplicación del método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de adsorción. Para este análisis, las muestras fueron previamente desgasificadas a 150 °C por 4 h y una presión de 10^{-2} Torr. Para los espectros de FTIR se usó un equipo Magna-IR 560 marca Nicolet usando la técnica una pastillas de KBr a una presión de 10 ton/cm². El espectro RMN ¹³C fue obtenido usando espectrómetro de RMN marca Broker-Avance 300 con un campo de 7 tesla y 75.45 MHz.

Resultados

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X del material MCM-41 calcinado y funcionalizado. En el material MCM-41 puro de óxido de silicio de partida MCM-41P se observan las reflexiones características de la estructura hexagonal del material en los planos (100), (110), (200) y una cuarta reflexión de baja intensidad correspondiente a la reflexión (210), tal y como ha sido extensamente reportado (Kresge *et al.*, 1992; Corma, 1997). Por otro lado, el patrón de difracción de rayos X del MCM-41 funcionalizado MCM-41F presentó la reflexión en el plano (100), de menor intensidad en comparación a la observada para el material MCM-41P y

ligeramente desplazada a hacia la derecha, indicando una contracción de la estructura, y otra reflexión ancha de menor intensidad a mayor ángulo de difracción, que podría estar asociada a un solapamiento de las reflexiones (110) y (200).

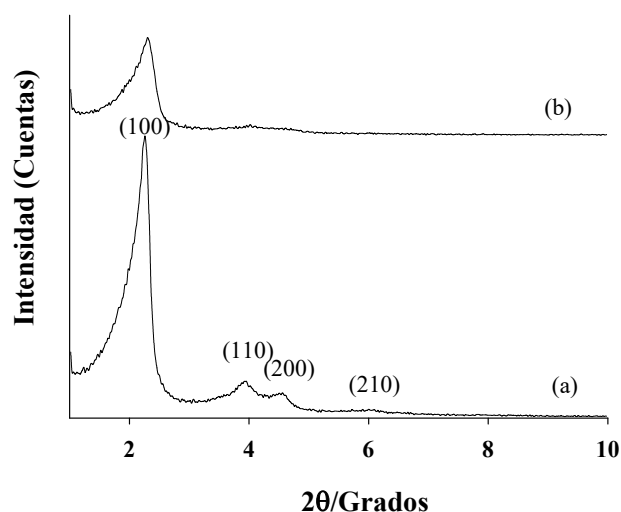


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los materiales MCM-41P (a) y MCM-41F (b)

Esto es consistente de un sistema de canales hexagonales desordenados, debido a la unión de los grupos silanol (Si-OH) de la estructura mesoporosa de partida y los grupos tiol (Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH), que causan un decrecimiento significativo de la intensidad de las señales en el patrón de DRX. Este decrecimiento es indicativo de la interacción entre el material MCM-41P y los grupos tioles incorporados en los poros del mismo por previa funcionalización con el (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (TMMPS). Estos resultados concuerdan con los reportados en la bibliografía (Hamzah, 2012).

La Tabla 1 resume los parámetros de red, distancia interplanar d_{100} , así como propiedades de textura de los materiales MCM-41P y MCM-41F. Los valores de las distancias interplanares (d_{100}) y los parámetros de red (a_0), decrecen debido a la modificación en la estructura silícea, puesto que existen enlaces nuevos que producen un mayor desorden estructural en el material mesoporoso funcionalizado, en comparación al MCM-41P. El área específica del MCM-41 puro de óxido de silicio refleja un valor elevado de 992 m²/g, y decrecen significativamente a 786 m²/g luego del proceso de funcionalización. Asimismo, se puede apreciar la disminución considerable en el área de superficie del MMCM-41F, como consecuencia de la incorporación de grupos tiol (Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH) que disminuyen el área disponible, lo que permite una menor adsorción de N₂ en las paredes del poro, y que la estructura sufre un aumento por unidad de masa mediante la incorporación de dicho grupo.

Tabla 1. Distancia interplanar, parámetro de red, área específica, diámetro de poro y volumen de poro de los materiales MCM-41P y MCM-41F

Material	d_{100} (nm)	a_o (nm)	S_{BET} (m ² /g)	D_{BJH} (nm)	V_p (cm ³ /g)
MCM-41P	3.829	4.422	992	3.586	0.899
MCM-41F	3.780	4.365	786	2.661	0.421

d_{100} = Distancia interplanar (100), a_o = Parámetro de red = $2d_{100}/\sqrt{3}$, S_{BET} = Área específica determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller, D_{BJH} = Diámetro promedio de poros determinada por el método de Barrett-Joyner-Halenda, V_p = Volumen de poro determinado a una presión relativa de 0.99

Por otro lado, el decrecimiento del tamaño y volumen en los poros se debe a una compactación de la estructura que se le atribuye a la presencia del grupo funcional incorporado en las paredes de la estructura silícea, como resultado de la unión del (3-mercaptopropil)trimetoxisilano. Los valores en el diámetro de poro para los adsorbentes MCM-41P y MCM-41F son 3.58 y 2.66 nm, respectivamente, indicativas de una estructura silícea mesoporosa (diámetros 2-50 nm), y que fue comprobada por isotermas del tipo IV para ambos materiales (no mostrados). No obstante, las altas áreas específicas y la porosidad fueron retenidas después de la funcionalización.

El sólido MCM-41F se analizó por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, lo cual permitió verificar los grupos funcionales más importantes en dicho material, como se muestra en la Figura 2. Se observaron las bandas características de los enlaces (-CH₂) del grupo Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH a 2998.93 cm⁻¹. Además, el enlace S-H mostro una banda de absorción en a 2453.87 cm⁻¹, verificando que el material fue funcionalizado satisfactoriamente. También, se registraron las vibraciones antisimétricas y simétricas de los enlaces Si-O-Si 1237.54 cm⁻¹ del material de partida y del enlace Si-C a 802.80 cm⁻¹. Se observa una banda a 1640.84 cm⁻¹ de la vibración tipo tijera del agua fisisorbida y una pronunciada banda a 3516.93 cm⁻¹, debido a los alargamientos de grupos hidroxilos del agua que pueden estar solapando la señal del grupo silanol (Si-OH).

En la Figura 3 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13 del material MCM-41F. Las asignaciones de los picos de los carbonos presentes por el grupo Si-C³H₂-C²H₂-C¹H₂-SH fueron para un 25% de cubrimiento la superficie del material mesoporoso. Se aprecia una señal a 13.74 ppm la cual se le atribuye al carbono (C³) unido al átomo de silicio, otro señal a 25.35 ppm al carbono metílico (C²) y se solapado y no se puede distinguir a causa de la heterogeneidad de la conformación, mientras que el pico a 29.49 ppm a campo más bajo se le atribuye al carbono unido al átomo de azufre (C¹). Este estudio claramente comprueba la eficiente funcionalización en la preparación del material MCM-41F.

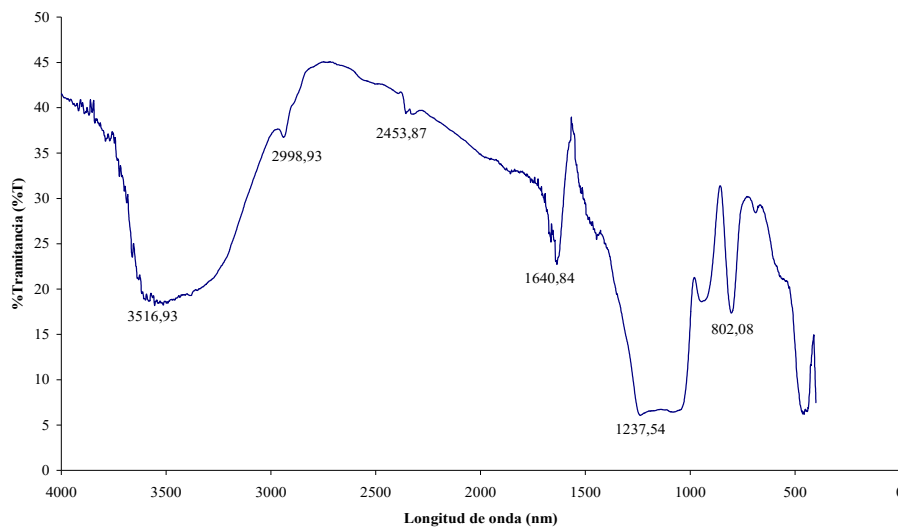


Figura 2. Espectro FTIR del material MCM-41F

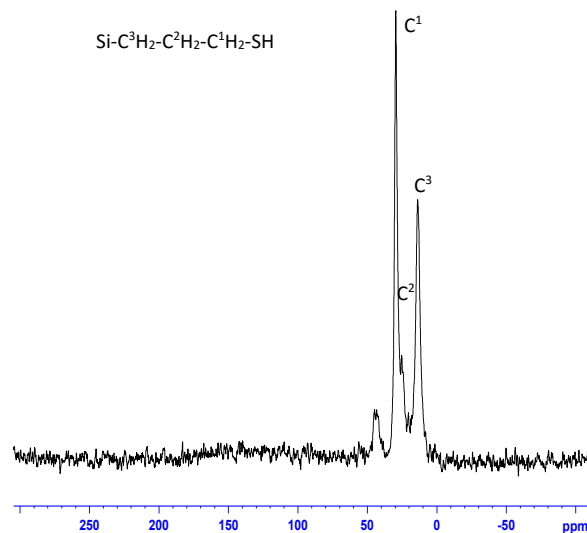


Figura 3. Espectro RMN ^{13}C del material MCM-41F

Los gráficos de los valores experimentales de la adsorción específica C_{cdf}/q como función de la concentración del ión cadmio para ambos pH y adsorbentes se muestran en la Figura 4. Éstas representan la forma lineal de la ecuación de Langmuir, las cuales se ajustaron con un R^2 de 0.98 a 0.99, indicando que la adsorción del Cd^{2+} se puede interpretar razonablemente usando dicho modelo.

De estos gráficos se determinaron los valores de la máxima capacidad de adsorción ($Q_{\text{máx}}$) del cadmio en los adsorbentes sintetizados y la constante de equilibrio de adsorción (K_L), respectivamente. De las diferentes ecuaciones de la recta para cada material a diferentes pH, se determinó que el adsorbente funcionalizado a pH 5 obtuvo un $Q_{\text{máx}}$ de 0.1376 mg/g y, a su vez, a pH 2 un $Q_{\text{máx}}$ de 8.22×10^{-4} mg/g, sugiriendo que a un pH menos ácido hay una mayor adsorción por el material. De igual manera, para el adsorbente puro óxido de silicio (MCM-41P) se observó un comportamiento similar, con un $Q_{\text{máx}}$ a pH 5 de 0.0752 mg/g, y 7.44×10^{-4} a pH 2. Estos valores son menores en comparación a los del material MCM-41F, debido a la selectividad de éste por los grupos tioles. Cabe destacar que la elevada área específica determinada por el modelo de BET para estos materiales contribuye considerablemente a mayor superficie de contacto para el proceso de adsorción.

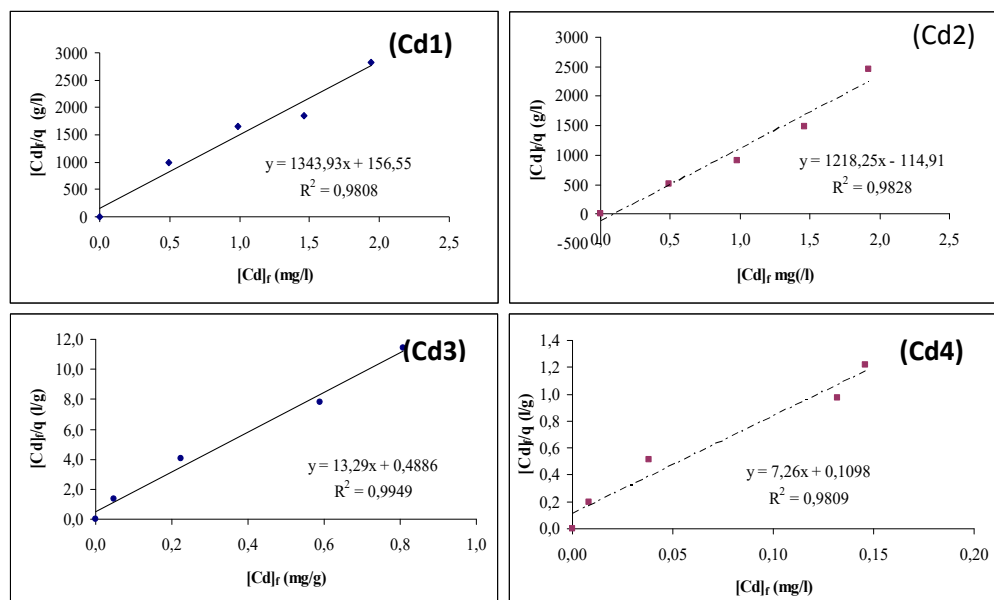


Figura 4. Representación lineal del modelo de Langmuir para el cadmio en los adsorbentes sintetizados C_{cdf}/q Vs C_{cdf} : (Cd1) MCM-41P2, (Cd2) MCM-41F2, (Cd3) MCM-41P5 y (Cd4) MCM-41F5

El grado de correlación de los datos con respecto al modelo de Langmuir describió adecuadamente la adsorción del Pb^{2+} por los materiales MCM-41 puro de óxido de silicio y funcionalizados como se muestra en la Figura 5. La representación lineal para cada adsorbente a diferente pH arrojaron $R^2 = 0.90$, a excepción del MCM-41P5 que reflejó un R^2 igual a 0.4767, posiblemente producto de la ausencia y cantidad de grupos funcionales superficiales que actúan como sitios activos. De los resultados de este experimento se mostró una capacidad de adsorción $Q_{\text{máx}}$ de 0.4497 mg/g a pH 5 en el adsorbente funcionalizado y de 0.0558 mg/g para el MCM-41 puro de óxido de silicio, y a pH 2 0.0160 y 3.8298×10^{-3} en ambos materiales, respectivamente.

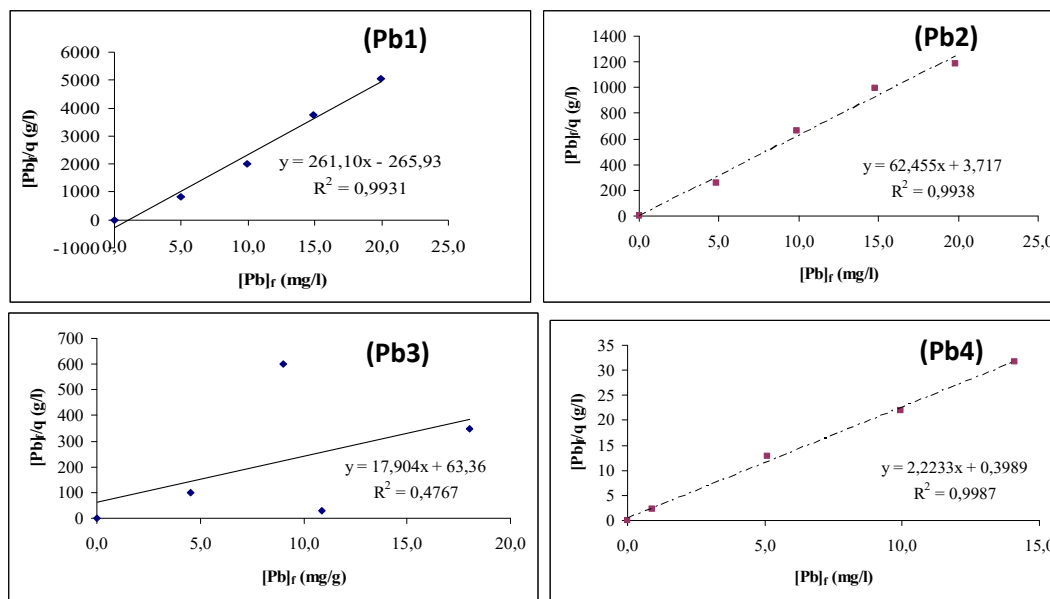


Figura 5. Representación lineal del modelo de Langmuir para el plomo en los adsorbentes sintetizados C_{Pbf}/q Vs C_{Pbf} : (Pb1) MCM-41P2, (Pb2) MCM-41F2, (Pb3) MCM-41P5 y (Pb4) MCM-41F5

Otro de los parámetros determinados en este estudio fue la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG). En el cálculo de los valores de ΔG mostrados en la Tabla 2 se puede observar que la mayoría de los procesos de adsorción de los metales estudiados en los adsorbentes la reacción ocurrió de manera espontánea, debido al signo negativo que arrojaron dichos cálculos, especialmente cuando el pH usado fue 5. En el caso particular del proceso de adsorción para el plomo en los materiales MCM-41P y MCM-41F a pH 2, el signo del valor de la energía libre de Gibbs fue positivo, mostrando esto que bajo estas condiciones el ión plomo no se enlaza a los sitios activos de manera espontánea.

Tabla 2. Energía libre de Gibbs para los adsorbentes, MCM-41 puro óxido de silicio y funcionalizados a pH 2 y 5

Adsorbentes y metal	Energía libre de Gibbs ΔG (kJ/K.mol) a pH 2	Energía libre de Gibbs ΔG (kJ/K.mol) a pH 5
Cd-MCM41P	-5.308	-5.825
Cd-MCM41F	-8.156	-10.350
Pb-MCM-41P	0.045	-4.243
Pb-MCM-41F	3.132	-6.967

Conclusión

En general, los resultados de este estudio de adsorción permitieron inferir que la uniformidad porosa de la mesoestructura de los adsorbentes sintetizados es responsable del comportamiento selectivo de adsorción de iones metálico, debido a su alta área superficial, tamaño y volumen de los poros, que éstos arrojaron. Dichos parámetros fueron cruciales para la captación de los iones cadmio y plomo, además de la influencia del pH, el cual también fue un parámetro estudiado, donde a pH 5 ocurrió mayor adsorción de los iones en el proceso de adsorción. La capacidad del Cd^{2+} y Pb^{2+} para enlazarse con los grupos silanoles fue menor que con los grupos tioles, explicándose ésto como la incapacidad termodinámica de estos iones para coordinarse en los espacios confinados de los canales porosos, lo que se ve evidenciado en los valores de ΔG , donde fueron menores para el caso cuando se utilizó el MCM-41 puro óxido de silicio, donde los sitios activos son los grupos silanoles.

Agradecimientos

EBG le agradece al FONACIT por el apoyo económico para la realización de este trabajo, a través del proyecto 2011001359. La ayuda de la Sra. Sara Pekerar en la realización del espectro RMN ^{13}C de la muestra funcionalizada es altamente apreciada.

Referencias bibliográficas

- Wu, S., Li, F., Xu, R., Wei, S., Li, G. (2010) Synthesis of thiol-functionalized MCM-41 mesoporous silica and its application in Cu(II), Pb(II), Ag(I) and Cr(III) removal, *Journal of Nanoparticle Research*, **12**(6), 2111-2124.
- Faghihian, H., Fardmousavi, O. (2014) Synthesis and characterization of a novel thiol-functionalized hierarchical nanocomposite for removal of lead from aqueous solution, *SOP Transactions on Applied Chemistry*, **1**(1), 29-41.
- Zhu, Z., Yang, X., He, L.-N., Li, W. (2012) Adsorption of Hg^{2+} from aqueous solution on functionalized MCM-41, *RSC Advances*, **2**, 1088-1095.
- Faghihian, H., Naghavi, M. (2014) Synthesis of amine-functionalized MCM-41 and MCM-48 for removal of heavy metals ions from aqueous solutions, *Separation Science and Technology*, **49**(2), 214-220.
- Ghorbani M., Nowee, S.M. (2015) Kinetic study of Pb(II) and Ni(II) adsorption onto MCM-41 amine-functionalized nano particle, *Advances in Environmental Technology*, **2**, 101-104.
- Hamzah, Z., Narawi, N., Rasid, H., Yousoff, A.M. (2012) Synthesis and characterization of mesoporous materials functionalized with different silylating agent and their capability to remove Cu^{2+} , *The Malaysian Journal of Analytical Science*, **16**(3), 290-296.
- Mercier, L., Pinnavaia, T.J. (1998) Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factor affecting Hg(II) uptake, *Environmental Science and Technology*, **32**, 2749-2754.
- Méndez, F.J., Bastardo-González, E., Betancourt, P., Paiva, L., Brito, J.L. (2013) NiMo/MCM-41 catalysts for the hydrotreatment of polychlorinated biphenyls, *Catalysis Letters*, **143**, 93-100.
- Adriano, D. (1986) *Trace elements in the terrestrial environment*, Springer-Verlag, New York, 796 pp.
- Sadiq, M. (1992) *Toxic metal chemistry in marine environments*, Marcel Dekker, Inc., New York, 390 pp.
- Moore, J., Ramammorthy, S. (1984). *Heavy metals in natural waters*, Springer-Verlag, New York, 270 pp.
- Nrugu, J. (1988). A silence epidemic of environmental metal poisoning. *Environmental Pollution*, **50**, 139-161.

- Manba, S., Mochizuki, A., Kito, M. (1998) Preparation of highly ordered MCM-41 with docosyltrimethylammonium chloride (C₂₂TMAC1) as a template and fine control of its pore size, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **117**, 257-264.
- Li, Z. (1999) Sorption kinetics of hexadecyltrimethylammonium on natural clinoptilolite, *langmuir*, **15**, 6438-6445.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S. (1992) Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **359**, 710-712
- Corma, A. (1997) From microporous to mesoporous molecular sieves materials and their use in catalysis, *Chemical Reviews*, **97**(8), 2373-2419.