

Journal of Water and Wastewater, Vol. 31, No.5, pp: 58-72

Synthesis and Characterization of Novel Adsorbent Based on Mesoporous Fibrous Silica (KCC⁻¹) for Removal of Heavy Metal from Aqueous Solution via Adsorption Approach

F. Zarei¹, A. Marjani², A. Hassani Joshaghani³

1. PhD Student of Chemistry, Dept. of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran
(Corresponding Author) a-marjani@iau-arak.ac.ir
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran

(Received Dec. 7, 2019 Accepted July 18, 2020)

To cite this article:

Zarei, F., Marjani, A., Hassani Joshaghani, A. 2020. "Synthesis and characterization of novel adsorbent based on mesoporous fibrous silica (KCC⁻¹) for removal of heavy metal from aqueous solution via adsorption approach". Journal of Water and Wastewater, 31(5), 58-72. Doi: 10.22093/wwj.2020.210880.2960. (In Persian)

Abstract

Heavy metal pollution in water sources is a great environmental issue worldwide. In this line, Cd(II) is considered to be one of the top toxic heavy metals because it is a threat not only to plants, but also to humans. Accordingly, development of new strategies for removal of Cd(II) is of great importance for scientists. This study could be divided into three overall sections: 1) synthesis and characterization of fibrous mesoporous silica KCC⁻¹, 2) surface modification and characterization of triamine-functionalized KCC⁻¹ (TA-KCC⁻¹), 3) investigation of the applicability of TA-KCC⁻¹ as an adsorbent for the removal of Cd(II) from aqueous solution via adsorption method. Synthesized materials were analyzed and investigated by FTIR, FESEM, and N₂ adsorption-desorption isotherms. In order to investigate adsorption features and determine the better adsorption capacity for TA-KCC⁻¹, adsorption conditions such as pH, adsorbent dosage, initial concentration of pollutants, and contact time were monitored and optimized. Then, to investigate and predict the adsorption properties and adsorption mechanism of Cd(II) by synthesized TA-KCC⁻¹, various nonlinear kinetic and isotherm models were used. Theoretical parameters obtained from experimental data revealed that the adoption of Cd(II) cations by TA-KCC⁻¹ follows the Langmuir isotherm model with the maximum adsorption capacity of 378 mg g⁻¹ under optimum conditions (pH=7.0; adsorbent dosage=5.0 mg; time=300 min; temperature=298 K). The results of this study showed that the novel adsorbent reported in this study possesses the high potential for adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution. Also, biodegradability, designability, and high adsorption capacity of this adsorbent may be promising for similar research in the field of adsorption pollutants in the future.

Keywords: Fibrous Silica KCC⁻¹, Surface Modification, Adsorption of Toxic Metals, Langmuir Isotherm.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۵، صفحه: ۷۲-۵۸

سنتر و شناسایی جاذب نوین بر پایه سیلیکای مزوپور رشته‌ای (KCC^{-1}) برای حذف فلز سنگین از محلول آبی با رهیافت جذب

فاطمه زارعی^۱، اعظم مرجانی^۲، علی حسنی جوشقانی^۳۱- دانشجوی دکترا، گروه شیمی، واحد اراک،
دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران۲- دانشیار، گروه شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران
a-marjani@iau-arak.ac.ir (نویسنده مسئول)

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران

(دریافت ۹۸/۹/۱۶ پذیرش ۹۹/۴/۲۸)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

زارعی، ف.، مرجانی، ا.، حسنی جوشقانی، ع.، ۱۳۹۹، "سنتر و شناسایی جاذب نوین بر پایه سیلیکای مزوپور رشته‌ای (KCC^{-1}) برای حذف فلز سنگین از محلول آبی با رهیافت جذب" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۵)، ۷۲-۵۸. Doi: 10.22093/wwj.2020.210880.2960

چکیده

آلودگی فلزات سمی در منابع آبی یک نگرانی بزرگ محیط‌زیستی در سرتاسر دنیاست. در این میان، کادمیوم به‌عنوان یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین قلمداد می‌شود زیرا آن نه تنها تهدیدی برای گیاهان، بلکه تهدیدی برای انسانهاست. از این رو، توسعه روش‌های جدید برای حذف فلز کادیوم اهمیت زیادی برای پژوهشگران دارد. این پژوهش را می‌توان به‌طور کلی به سه بخش تقسیم کرد: (۱) سنتر و شناسایی مزوپور سیلیکای رشته‌ای (KCC^{-1})، (۲) اصلاح سطح و شناسایی KCC^{-1} عامل‌دار شده با گروه‌های تری‌آمین ($TA-KCC^{-1}$)، (۳) بررسی عملکرد $TA-KCC^{-1}$ به‌عنوان جاذب با هدف حذف فلز کادمیوم (Cd) از محیط آبی به‌روش جذب. مواد سنتز شده با آنالیزهای FTIR، FESEM و ایزوترم جذب و اجذب نیتروژن شناسایی و بررسی شدند. به‌منظور بررسی ویژگی‌های جذبی و تعیین بهترین ظرفیت جذب برای جاذب $TA-KCC^{-1}$ شرایط جذبی مانند pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه آلاینده، و زمان بررسی و بهینه شد. سپس، به‌منظور بررسی و پیش‌بینی ویژگی‌های جذبی و مکانیزم جذب این آلاینده توسط جاذب $TA-KCC^{-1}$ سنتز شده، از مدل‌های غیرخطی سینتیکی و ایزوترمی مختلف استفاده شد. پارامترهای تئوری به‌دست آمده از داده‌های تجربی نشان دادند که جذب کاتیون Cd(II)، توسط $TA-KCC^{-1}$ از مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم و مدل ایزوترمی لانگمیر پیروی می‌کند. در شرایط بهینه زمان = ۳۰۰ دقیقه، دما = ۲۹۸ درجه کلوین، مقدار جاذب = ۵ میلی‌گرم، pH = ۷ بیشینه ظرفیت جذب ۳۷۸ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که جاذب نوین گزارش شده در این کار پژوهشی دارای پتانسیل بالایی به‌منظور حذف آلاینده فلز سمی Cd(II) از محیط‌های آبی است. همچنین، زیست تخریب‌پذیری، طراحی‌پذیری، و ظرفیت جذب بالای این جاذب می‌تواند نویدی برای کارهای پژوهشی مشابه آینده در زمینه حذف دیگر آلاینده‌ها از محیط‌های آبی باشد.

واژه‌های کلیدی: سیلیکای رشته‌ای KCC^{-1} ، اصلاح سطح، جذب فلزات سمی، ایزوترم لانگمیر



۱- مقدمه

در چند دهه اخیر و به خصوص با پیشرفت تکنولوژی و رشد واحدهای تولیدی و کارخانه‌های کلان در سرتاسر دنیا، مواد آلاینده مانند گازهای سمی، مواد ارگانیک (رنگ‌ها، داروها، شوینده‌ها و مواد آرایشی) و فلزات سنگین به وفور توسط این اماکن تولید و در محیط زیست آزاد می‌شوند. متأسفانه این روند با رشد جمعیت و نیاز پیوسته به مصرف‌گرایی بیشتر و بیشتر می‌شود که در نتیجه آن رهاسازی مقدار عظیمی از آلاینده‌ها در محیط زیست می‌تواند تهدیدی بزرگ برای سلامت انسان، گیاهان و دیگر جانداران ایجاد کند. در میان آلاینده‌های نام برده شده، فلزات سنگین سمی سهم عمده‌ای از این آلودگی را به خود اختصاص داده‌اند. فلزات سنگین به‌طور روزانه در مقدار بسیار زیاد توسط کارخانه‌های لاستیک‌سازی، مواد آرایشی، کودسازی، رنگ‌سازی، حشره‌کش‌سازی، صنعت کاغذ، باتری‌سازی، معادن و وارد چرخه آبهای سطحی و همچنین آبهای زیرزمینی، به‌خصوص در کشورهای در حال توسعه، می‌شوند (Prabhavathi et al., 2019, Mance, 2012).

بر خلاف آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین، زیست تخریب پذیر نیستند و تمایل زیادی به تجمع یافتن در بافت‌های زیستی نشان می‌دهند و اکثر این فلزات سنگین به‌عنوان عوامل سمی و سرطان‌زا شناخته شده‌اند (Bolisetty et al., 2019). از این رو، رهايش فلزات سمی مانند $Tl(I)$, $Mn(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, $Pb(II)$, $Cr(VI)$ در محیط‌های آبی و حذف این فلزات سنگین از محیط‌های آبی توجه فزاینده‌ای را به خود اختصاص داده است.

از روش‌های معمول حذف فلزات سنگین در آب، اکسیداسیون شیمیایی، رسوب شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی، فیلتراسیون اسمز معکوس، حذف زیستی، استخراج حلال و لخته‌سازی است (Mohan, et al., 2006, Leyva-Ramos, et al., 1995). از میان روش‌های حذف آلاینده‌ها و به‌خصوص فلزهای سنگین، روش جذب یکی از روش‌های موردعلاقه و کاربردی است. امروزه فرایند جذب نقش مهمی در کاربرهای مهندسی، محیط‌زیستی و دارویی ایفا می‌کند. فرایند جذب به کلیه مراحل اطلاق می‌شود که در آن یک آنالیت هدف از محیط گازی یا آبی بر روی سطح یک جاذب می‌نشیند و با سطح جاذب برهم‌کنش برقرار می‌کند (Fu and Wang, 2011).

اخیراً، مواد سنتزی متنوعی همچون اکسیدهای لایه مضاعف^۱، جاذب‌های بر پایه کلسیوم هیدروکسی آپاتیت^۲، چارچوب‌های آلی-کوالانسی^۳، چارچوب‌های آلی-فلزی^۴، مواد مزوپور کربن^۵، مواد نانوحفره‌ای سیلیکایی^۶، نانوکامپوزیت‌های ماتریکس پلیمری^۷، کربن نانوتیوب‌ها^۸، اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته^۹، زئولیت‌ها^{۱۰} و کربن فعال^{۱۱} به‌عنوان جاذب‌هایی برای حذف فلزات سمی از محیط‌های آبی استفاده شدند (Khin et al., 2012, Dinari et al., 2017, Soltani et al., 2019).

از میان آنها، مواد نانوحفره‌ای سیلیکایی به دلیل ویژگی‌های بی‌نظیر خود همچون تخلخل زیاد، اندازه حفرات منظم و یا یکدست، در دسترس بودن مواد اولیه سنتزی، سادگی سنتز، قابلیت تنظیم اندازه و شکل حفره، سمی نبودن و زیست تخریب‌پذیری^{۱۲} چارچوب سیلیکایی، سبک بودن و قابلیت اصلاح سطح^{۱۳} آنها با تنوع بی‌شماری از گونه‌هایی شیمیایی دلخواه، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند (Da'na, 2017, Cashin et al., 2018, Mureseanu et al., 2008).

سیلیکا (SiO_2) به دلیل ویژگی‌های عاملی ویژه خود همچون فراوانی زیاد در طبیعت، سمی نبودن و مقاومت فیزیکی-شیمیایی مطلوب یکی از جذاب‌ترین مواد در زمینه‌های علم و تکنولوژی است. تنوع زیادی از مورفولوژی‌ها برای مواد نانوحفره‌ای سیلیکایی گزارش شده است که شامل ذرات کروی، طنابی شکل، مکعبی، سیمی شکل، ورقه‌ای و استونه‌ای می‌شوند. همچنین، ساختارهای حفره‌ای متفاوتی برای آنها گزارش شده است که از لحاظ نظم ساختاری حفره به سه گروه کلی سیلیکاهای نانوحفره‌ای منظم، نامنظم و شبه‌منظم (دارای درجه‌ای از نظم) تقسیم می‌شوند و از

¹ Layered Double Hydroxides (LDH)

² Calcium Hydroxyapatite

³ Covalent Organic Frameworks (COFs)

⁴ Metal Organic Frameworks (MOFs)

⁵ Mesoporous Carbon

⁶ Nanoporous Silica Materials

⁷ Polymer Matrix Nanocomposites (PMNCs)

⁸ Carbon Nanotubes (CNTs)

⁹ Graphene Oxide (GO) and reduced GO (r-GO)

¹⁰ Zeolite

¹¹ Activated Carbon (AC)

¹² Biodegradability

¹³ Surface Modification



تری آمینی استفاده شد. اصلاح سطح جاذب سیلیکایی به منظور افزایش ظرفیت جذب و بهبود عملکرد جذبی استفاده شد. به منظور بررسی مکانیزم و عملکرد جذبی جاذب سنتز شده نسبت به حذف کاتیون‌های سمی کادمیوم از معادلات مختلف سینتیکی و ایزوترمی استفاده شد. همچنین آنالیزهای مختلفی با هدف شناسایی ساختار جاذب استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و معرف‌های به‌کار برده شده در این پژوهش عبارت‌اند از: ستیل تری اتیل آمونیوم برومید^۱ ۹۷ درصد، تری اتیل اورتو سیلیکات^۲ ۹۹ درصد، اوره ۹۹/۵ درصد، سیکلوهگزان ۹۹/۹ درصد، ۱-پنتانول ۹۸/۵ درصد، سدیم هیدروکسید ۹۷ درصد، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد، تولوئن ۹۹ درصد، اولئیک اسید^۳ ۹۵ درصد (مرک آلمان). اتانول ۹۶ و ۹۹ درصد و استون (Dr. Mojallali). پتاسیم دی کرومات ۹۹ درصد، ۳ [۲- (۲ آمینو اتیل آمینو) اتیل آمینو] پروپیل-تری متوکسی سیلان ۹۵ درصد (TA)، کیتوسان^۴ ۹۷ درصد (Sigma-Aldrich, Buchs, Switzerland).

۲-۱- دستگاه‌های استفاده شده

دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز^۵ (FT-IR, Avatar 330, USA)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۶ (MIRA3 Czech (FESEM)، آنالیز تصویربرداری (Mapping, Czech, MIRA3)، جذب اتمی شعله (FAAS, A300, USA)، تخلخل سنج جذب-واجذب^۷ (BELSORP-mini II, Japan) N₂).

۲-۲- سنتز نانو ذره KCC^{-۱}

KCC^{-۱} خالص با روش ساده سل-ژل در شرایط هیدروترمال درون یک اتوکلاو استنلس استیل حاوی محفظه تفلن سنتز شد. در این

لحاظ اندازه حفرات نیز به سه دسته کلی میکروپور (میکروحفره، اندازه حفرات کمتر از ۲ نانومتر)، مزوپور (مزوحفره، اندازه حفرات بین ۲ و ۵۰ نانومتر، ماکروپور (ماکروحفره، اندازه حفرات بیشتر از ۵۰ نانومتر) تقسیم‌بندی می‌شوند. در طول دو دهه گذشته، تنوعی از نانو مواد با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد گزارش شده است. اینها مواد سیلیکایی مزوپور هستند که دسته‌ای از مواد نانومتخلخل هستند که دارای ویژگی‌های جالبی مانند تنوع ساختار حفره‌ها، حفره‌ها در اندازه نانو، مساحت سطحی زیاد در واحد جرم و گاهی قابل کنترل بودن شکل و اندازه ذرات هستند (Wu, et al., 2013).

تا به امروز مزوپور سیلیکاهای زیادی با فرایندی مشابه سنتز و شناسایی شده‌اند که از آن جمله می‌توان به SBA-16, SBA-15, KIT-5, MCM-48, FDU-12 و کوره‌های سیلیکایی توخالی متنوع اشاره کرد. در تمامی این ساختارها، از یک قالب سورفکتانت آلی، یک منبع سیلیکایی و یک محیط حلالی متفاوت استفاده شده است. در واقع، درست است که روند کلی ساخت MSMs دارای مشابهت است اما می‌توان با تغییر شرایط سنتزی همچون نوع و طول زنجیره سورفکتانت، حلال استفاده شده، استفاده از نمک‌ها در فرایند سنتز، دمای فرایند زمان‌دهی، زمان و دمای فرایند هیدروترمال، نحوه خارج کردن قالب سورفکتانت و همچنین pH محلول، ساختارهای متنوعی از حفرات و مورفولوژی‌های گوناگون را به دست آورد (Wu et al., 2013).

پلشتوار و همکاران در سال ۲۰۱۰ عضو جدیدی از خانواده MSMs را کشف کردند. همچنین سیلیکا رشته‌ای KCC^{-۱} گزارش شده توسط ایشان مانند تمامی اعضای خانواده MSMs از روش قالب‌گیری با سورفکتانت و سیمانی از جنس سیلیکا و سپس حذف قالب سنتز شد. KCC^{-۱} دارای مساحت سطحی و حجم حفره بالایی بود که برای اولین بار این ویژگی‌ها به دلیل حضور رشته‌های سیلیکایی و مزوحفره‌ها و میکروحفره‌های موجود بر روی این رشته‌ها بود. پلشتوار گزارش کرد که مساحت سطح زیاد این ماده به دلیل وجود رشته‌های سیلیکایی دندریمری و کانال‌های مرتبط با آنهاست که این به نوبه خود KCC^{-۱} را به اولین در نوع خود، مبدل ساخته است (Polshettiwar, et al., 2010). در این پژوهش به منظور حذف آلانینده کادمیوم از محیط آبی از سیلیکا رشته‌ای KCC^{-۱} عامل‌دار شده با عامل سیلانی دارای گروه‌های آلی

¹ Cetyl Triethyl Ammonium Bromide (CTAB)

² Tetra Ethyl ortho Silicate (TEOS)

³ Oleic Acid (OLA)

⁴ Merck

⁵ Chitosan

⁶ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

⁷ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)



سه بار و در حجم ۵۰ میلی لیتر شستشو داده شد و درون آن الکتریکی در دمای ۳۳۳ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. محصول سبک و سفید رنگ حاصل $TA-KCC^{-1}$ نام گذاری شد و برای انجام مرحله بعدی درون ظرف استریل شیشه‌ای نگهداری شد.

۴-۲- عملکرد جاذب و فرایند جذب

به منظور تهیه محلول استاندارد (۱۰۰ میلی گرم در لیتر) مقدار مناسب از نمک $Cd(NO_3)_2$ در آب دیونیزه تهیه شد و در دمای ۲۷۳-۲۹۸ درجه سلسیوس درون یخچال نگهداری شد. محلول کاری با مقدار غلظتی دلخواه از کاتیون $Cd(II)$ با رقیق سازی محلول استاندارد مربوطه به صورت روزانه تهیه شد. تست های جذبی در دمای اتاق بر روی شیکر مکانیکی با سرعت ۱۸۰ تا ۲۰۰ دور در دقیقه در بازه های زمانی دلخواه با استفاده از لوله های آزمایشگاهی پلاستیکی پلی اتیلنی درب دار در مقیاس آزمایشگاهی انجام شدند. در تمامی آزمایش های جذبی، قبل از اضافه کردن جاذب ها، مقدار اولیه pH محلول با استفاده از محلول های ۰/۱ مولار NaOH و HCl به ترتیب برای مقدار مورد نیاز قلیایی و اسیدی تنظیم شدند. پس از رسیدن زمان های تماس دلخواه (زمان تماس به مدت زمانی گفته می شود که جاذب درون محلول حاوی جذب شوند قرار دارد)، برای محلول های جذبی با پارامترهای جذبی مختلف شامل pH اولیه، مقدار جاذب، دمای محلول و غلظت اولیه فلز، جاذب توسط دستگاه سانتریفوژ از محلول فلزی جدا شده و مقدار باقی مانده از غلظت فلز $Cd(II)$ با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله مجهز به لامپ هالوکاتد کادمیوم اندازه گیری شد. مقدار درصدی حذف فلز از محلول آبی در حالت تعادل و در هر زمان، به ترتیب، با استفاده از معادله های زیر محاسبه می شوند

$$\%Removal = 100 \times [(c_i - c_e)/c_i] \quad (1)$$

$$\%Removal = 100 \times [(c_i - c_e)/c_i] \quad (2)$$

که در آن

C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه، غلظت تعادلی و غلظت وابسته به زمان از فلز کادمیوم بر حسب میلی گرم در لیتر هستند.

روش، ترکیبی از اوره (۲/۴ گرم)، CTAB (۲/۵ گرم) و آب دیونیزه (۲۵۰ میلی لیتر) درون محفظه یک لیتری تفلونی بر روی هیتر استیرر در دمای اتاق به مدت ۲۰ دقیقه حل و چرخیده شد. سپس مخلوط همگنی از ۱۲/۵ گرم TEOS در ۲۵۰ میلی لیتر سیکلوهاگزان به صورت قطره قطره در طول ۲۵ دقیقه به آن اضافه شد و بر روی هیتر استیرر به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق چرخیده شد تا محلولی شیری رنگ به دست آید. سپس محفظه تفلونی با درب تفلونی به صورت کاملاً محکم بسته شد و درون محفظه فولادی قرار گرفت و درب آن بسته شد. سیستم اتوکلاو درون آن الکتریکی در دمای ثابت ۳۹۳ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت قرار گرفت. پس از پایان مدت مقرر، به اتوکلاو اجازه داده شد تا کاملاً خنک شود و دمای آن به دمای محیط برسد. سپس، محصول ژل مانند و سفید رنگ توسط دستگاه سانتریفوژ با دور چرخش ۶۰۰۰ دور در دقیقه جداسازی شد و به منظور جداسازی ناخالصی ها و مواد واکنش نداده، با آب و اتانول (هر کدام سه بار در حجم های ۵۰ میلی لیتر) شسته شد. محصول به مدت یک شبانه روز در دمای ۳۶۳ درجه سلسیوس خشک شد و در نهایت با هدف کلسینه کردن درون کوره الکتریکی با دمای ۸۲۳ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت قرار داده شد. KCC^{-1} حاصل دارای رنگ سفید با ذرات پودری بسیار سبک درون ظرف استریل ذخیره سازی شد (Zarei et al. 2019).

۳-۲- تهیه نانوذره عامل دار شده با گروه های تری آمین ($TA-KCC^{-1}$)

عامل دار کردن شیمیایی KCC^{-1} با عامل کوپل کننده سیلانی تری آمینی با استفاده از روش پسا-سنتزی انجام شد. در این روش، ۲ گرم KCC^{-1} خالص کلسینه شده به ظرف ۵۰۰ میلی لیتری حاوی ۲۵۰ میلی لیتر حلال تولوئن و به مدت ۱۵ دقیقه تحت تابش امواج التراسونیک قرار گرفت. سپس، مقدار مشخص از عامل کوپل کننده سیلانی تری آمینی به آن اضافه شد و مخلوط حاصل درون حمام روغن در دمای ۳۹۳ درجه سلسیوس و تحت جو نیتروژن به مدت ۱۲ ساعت رفلاکس شد. در نهایت، محصول سفید رنگ درون دستگاه سانتریفوژ ۶۰۰۰ دور در دقیقه از حلال جدا شد و به منظور حذف مواد واکنش نداده سیلانی با حلال های آب و اتانول هر کدام



که در آن Q_m (mg g^{-1})، K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) و ε (kJ mol^{-1}) به ترتیب بیانگر بیشترین ظرفیت جذب، ثابت ایزوترم دابینین-راداشکویچ و ثابت پلانسی هستند و در آن ثابت پلانسی از معادله R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) محاسبه می‌شود که $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln[1 + (1/C_e)]$ (۸) و T (K) به ترتیب ثابت جهانی گازها و دما هستند.

$$(R - P) : Q_e = (K_{R-P} \times C_e) / (1 + \alpha_{R-P} \times C_e^g) \quad (۸)$$

که در آن K_{RP} (L mg^{-1})، α_{RP} (L mg^{-1}) و g ثابت‌های ایزوترمی ردلیچ-پترسون هستند و g ثابتی بدون واحد است.

۲-۶- معادلات سینتیکی جذبی

پیش‌بینی مدل‌های سینتیکی برای یک فرایند جذبی احتمالاً مهمترین فاکتور در طراحی فرایند جذب است. تعدادی از مدل‌های سینتیکی برای پیدا کردن توضیح مناسبی از مکانیزم جذبی گونه‌های آلاینده برای سیستم‌های جذبی مایع/جامد تاکنون پیشنهاد شده است، که در این میان، مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول، شبه‌درجه دوم، الویچ، و نفوذ بین ذره‌ای بیشترین مدل‌های استفاده شده‌اند. فرم غیرخطی این مدل‌ها در زیر ارائه شده است

معادله شبه‌درجه اول

$$(PFO) : Q_t = Q_{e,cal} (1 - \exp(-K_1 \times t)) \quad (۹)$$

که در آن $Q_{e,cal}$ (mg g^{-1}) و k_1 (min^{-1}) به ترتیب معرف ظرفیت جذب محاسبه شده و ثابت سرعت شبه‌درجه اول هستند. این مدل سینتیکی قابل‌اتکاترین و مناسب‌ترین مدل سینتیکی برای پاسخ‌های سریع جذبی یا جذب در مدت زمان بسیار کوتاه است.

معادله شبه‌درجه دوم

$$(PSO) : Q_t = (K_2 \times Q_{e,cal}^2 \times t) / (1 + K_2 \times Q_{e,cal} \times t) \quad (۱۰)$$

که در آن

ظرفیت‌های جذب برای یون فلزی Cd(II) در مقیاس میلی‌گرم جذب‌شونده در واحد جرم جاذب برحسب گرم در حالت تعادل (Q_e) و در هر زمان (Q_t) از معادله‌های زیر به دست می‌آید

$$Q_e = (c_i - c_e) \times (V/W) \quad (۳)$$

$$Q_t = (c_i - c_t) \times (V/W) \quad (۴)$$

که در آن

پارامترهای V و W به ترتیب حجم محلول حاوی یون فلزی برحسب لیتر یا میلی‌لیتر و جرم جاذب برحسب گرم یا میلی‌گرم هستند.

۲-۵- معادلات ایزوترم جذبی

در این پژوهش، مطالعه ایزوترم جذبی برای یون فلزی Cd(II) بر روی جاذب تهیه شده با استفاده از مدل‌های غیرخطی ایزوترم‌های معروف لانگمیر (L)، فروندلیچ (F)، دابینین-راداشکویچ (D-R)، و ردلیچ-پترسون (R-P) انجام شد. معادله R-P یک معادله سه پارامتری و دیگر معادله‌های به کار گرفته شده، همگی معادله‌های دو پارامتری هستند. فرم غیرخطی معادله‌های ایزوترمی استفاده شده در این پژوهش در زیر آمده شده است

$$(L) : Q_e = (Q_{m,cal} \times K_L \times C_e) / (1 + K_L \times C_e) \quad (۵)$$

که در آن

$Q_{m,cal}$ (mg g^{-1}) و K_L (L mg^{-1}) به ترتیب بیشترین ظرفیت جذب تئوری و ثابت تعادل لانگمیر هستند

$$(F) : Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (۶)$$

که در آن

K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) و n (dimensionless) به ترتیب معرف ثابت تعادل فروندلیچ و توان فروندلیچ هستند

$$(D - R) : Q_e = Q_m \times \exp(-K_{DR} \times \varepsilon^2) \quad (۷)$$



که به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی شیمیایی $\nu_s(\text{C-H})$ و $\nu_{as}(\text{C-H})$ هستند (ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن پیوند کربن-هیدروژن)، که به دلیل حضور گروه‌های متیلن ($-\text{CH}_2-$) در ساختار عامل کوپل‌کننده سیلانی تری آمینی پیوند خورده بر روی سطح سیلیکاست. همچنین، حضور یک نوار ضعیف مربوط به ارتعاش تغییر شکل گروه‌های CH_2 در ناحیه 1500 cm^{-1} مشاهده شد. در مقایسه با نمونه خالص KCC^{-1} ، نوار جذبی پهن در ناحیه 3100 تا 3200 cm^{-1} مربوط به پیوند هیدروژنی مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های سیلانول (SiO-H)، آمین‌های آلیفاتیک (N-H) (آمین نوع اول و دوم مربوط به عوامل کوپل‌کننده سیلانی TA)، و همچنین، $\nu(\text{O-H})$ مربوط به مولکول‌های آب سطحی جذب شده است. حضور نوارهای جذبی ارتعاشی بالا در طیف FTIR نمونه عامل‌دار شده TA-KCC^{-1} به خوبی پیوند خوردن گروه‌های اصلاح سطحی TA را بر روی KCC^{-1} نشان می‌دهند.

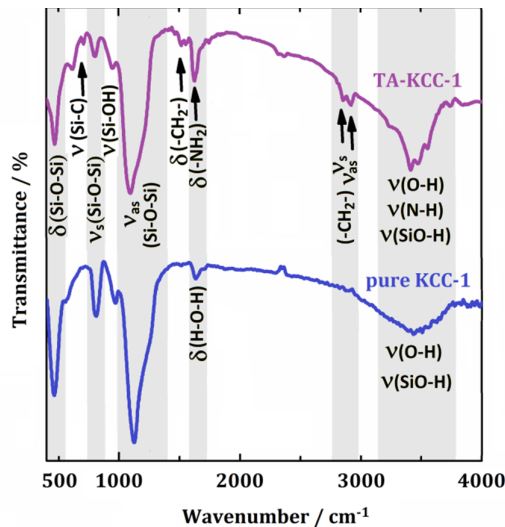


Fig. 1. FTIR spectra of KCC^{-1} and TA-KCC^{-1} samples

شکل ۱- طیف‌های FTIR مربوط به نمونه‌های KCC^{-1} خالص و TA-KCC^{-1}

۳-۲- بررسی نتایج آنالیز ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن

شکل ۲ منحنی‌های حاصل از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن و ایزوترم‌های مربوط به آن دو را برای دو نمونه KCC^{-1} و

TA-KCC^{-1} و $Q_{e,cal} (\text{mg g}^{-1})$ و $k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$ به ترتیب معرف ظرفیت جذب محاسبه شده و ثابت سرعت شبه‌درجه دوم هستند.

معادله الویج

$$Q_t = [(1/\beta) \times \ln(\alpha \times \beta)] + [(1/\beta) \times \ln t] \quad (11)$$

که در آن

$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$ و $\beta (\text{g mg}^{-1})$ به ترتیب سرعت جذب اولیه و پارامتر الویج (مربوط به مقدار پوشش سطحی و انرژی فعال‌سازی در جذب شیمیایی) هستند.

معادله نفوذ بین ذره‌ای

$$(\text{IPD}): Q_t = K_{\text{IPD}} 0.5 + C \quad (12)$$

که در آن

$k_{\text{IPD}} (\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5})$ و $C (\text{mg g}^{-1})$ به ترتیب ثابت سرعت نفوذ بین ذره‌ای و ثابتی مربوط به ضخامت لایه مرزی جذب هستند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف‌های FTIR

به منظور شناسایی گروه‌های شیمیایی و ساختار پیوندی گروه‌های موجود در نمونه‌های سنتز شده طیف‌های FTIR نمونه‌ها تهیه، شناسایی و مقایسه شدند. طیف‌های FTIR نمونه‌های خالص و TA-KCC^{-1} تعدادی از نوارهای جذبی شاخص را نمایش می‌دهند (شکل ۱). در مورد KCC^{-1} ، نوار جذبی پهن در اطراف 3430 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوندهای هیدروژنی گروه‌های سیلانول سطحی (SiO-H) و مولکول‌های آب جذب سطحی شده (O-H) مربوط می‌شود. نوار جذبی ضعیف در 1631 cm^{-1} به ارتعاش خمشی (O-H) مولکول‌های آب سطحی مربوط می‌شود. پس از عامل‌دار کردن KCC^{-1} ، طیف FTIR مربوط به نمونه TA-KCC^{-1} تقریباً همان نوارهای جذبی ساختار شبکه سیلیکا را مانند نمونه KCC^{-1} نشان می‌دهد. شدت نوار جذبی گروه‌های سیلانول در 965 cm^{-1} تا حدودی کاهش یافت که نشان‌دهنده وجود پیوندهای جدید و کاهش درجه آزادی این گروه‌ها است. افزون بر این، طیف FTIR مربوط به نمونه TA-KCC^{-1} حضور نوارهای جذبی شاخص در 2945 cm^{-1} و 2898 cm^{-1} را نشان داد



دارای ساختار سطحی با چروک‌های پیوسته سطحی هستند که مربوط به تراکم زیاد رشته‌های سیلیکایی مجاور هستند.

۳-۴- بررسی هم‌زمان اثر pH اولیه و مقدار جاذب

در شکل ۴، تأثیر pH اولیه محلول Cd(II) بر رفتار جذبی این آنیون بر روی TA-KCC⁻¹ در سه مقدار متفاوت از جاذب TA-KCC⁻¹ (۲، ۵، و ۸ میلی‌گرم) در شرایط ثابت غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، حجم محلول ۳۰ میلی‌لیتر، سرعت تکان ۲۰۰ دور در دقیقه، زمان ۳۰۰ دقیقه، و دما ۲۹۸ درجه سلسیوس بررسی شد. اسیدیته محلول می‌تواند بر مکان‌های جذب یون‌های فلزی در سطح جاذب و ساختار شیمیایی فلز در آب تأثیر زیادی داشته باشد. در pH های اسیدی، ظرفیت جذب و

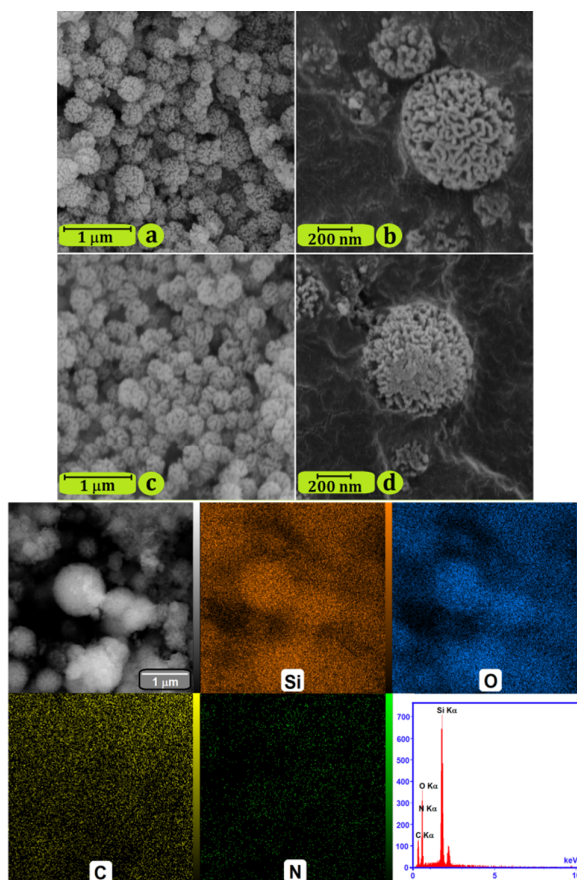


Fig. 3. FESEM images of KCC⁻¹ and TA-KCC-1 samples

شکل ۳- تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های KCC⁻¹ و TA-KCC⁻¹

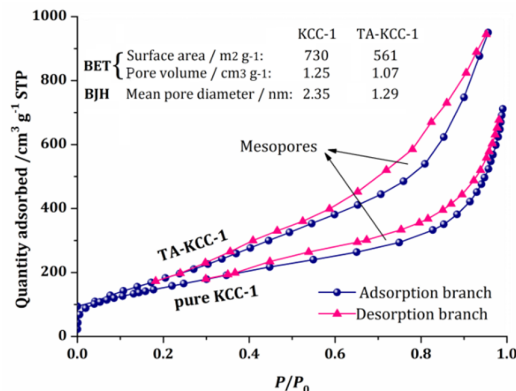


Fig. 2. N₂ adsorption-desorption isotherm of KCC⁻¹ and TA-KCC⁻¹ samples

شکل ۲- ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن برای نمونه‌های TA-KCC⁻¹ و KCC⁻¹

TA-KCC⁻¹ نمایش می‌دهد. ایزوترم‌های جذب-واجذب برای هر دو نمونه‌های KCC⁻¹ و TA-KCC⁻¹ الگوی نوع چهار با یک منحنی هیستریسیس نوع HI بین فشارهای نسبی (P/P₀) از ۰/۴ تا ۱/۰ را نمایش می‌دهند، که بیانگر طبیعت مزوساختار هر دو نمونه سنتز شده است. طبق ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن، مساحت سطحی (طبق معادله BET) برای KCC⁻¹ و TA-KCC⁻¹ به ترتیب ۷۳۰ m² g⁻¹ و ۵۶۱ m² g⁻¹ به دست آمدند و نیز حجم حفره برای این نمونه‌ها نیز به ترتیب برابر ۱/۲۵ cm³ g⁻¹ و ۱/۰۷ cm³ g⁻¹ گزارش شد. اندازه حفره میانگین، طبق روش BJH، برای نمونه‌های KCC⁻¹ و TA-KCC⁻¹ به ترتیب برابر ۲/۳۵ نانومتر و ۱/۲۹ نانومتر تخمین زده شد. این داده‌ها به وضوح نشان دادند که پارامترهای ایزوترمی شامل مساحت سطح، حجم حفره، و اندازه حفره میانگین، پس از فرایند اصلاح سطح کاهش یافته‌اند. کاهش این پارامترهای مرتبط با بافت نمونه در طول فرایند اصلاح سطح مواد میکروپور و مزوپور امری رایج است.

۳-۳- بررسی مورفولوژی نانوذره KCC⁻¹ و TA-KCC⁻¹

تکنیک‌های FESEM به منظور شناخت بهتر از خصوصیات سطحی، ریخت‌شناسی و ویژگی‌های فیزیکی نمونه به‌کار گرفته شدند. تصاویر FESEM مربوط به هر دو نمونه KCC⁻¹ و TA-KCC⁻¹ هر ذراتی که با اندازه ذرات یکدست را نشان می‌دهد (شکل ۳). هر دو نمونه مورفولوژی زیبای گل‌مانندی را به نمایش می‌گذارند که



Cd(II) بر روی $TA-KCC^{-1}$ استفاده شدند. شکل ۵ منحنی‌های ایزوترمی مربوط به جذب‌های Cd(II) بر روی جاذب $TA-KCC^{-1}$ را نشان می‌دهد. مطالعات ایزوترمی نشان دادند که از بین معادلات دو پارامتری لانگمیر، فرننلیچ، و دابینین-راداشکویچ، مدل ایزوترمی لانگمیر بهترین فیت را با داده‌های تجربی از خود نشان داد و مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده 378 mg g^{-1} را گزارش کرد که بسیار نزدیک به مقدار ظرفیت جذب تجربی 375 mg g^{-1} است.

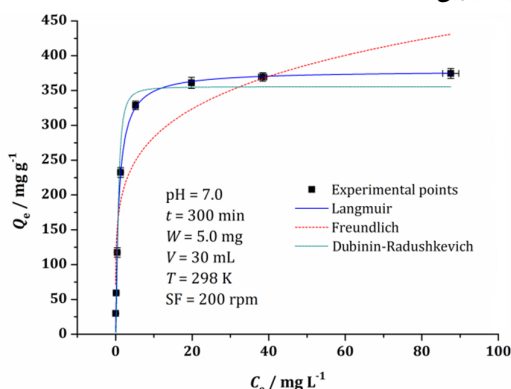


Fig. 5. Experimental points related to the equilibrium adsorption for Cd(II) onto $TA-KCC^{-1}$ and three nonlinear fitted isotherms of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich

شکل ۵- نقاط تجربی مربوط به جذب تعادلی برای جذب Cd(II) توسط $TA-KCC^{-1}$ و سه ایزوترم فیت شده غیرخطی لانگمیر، فرننلیچ و دابینین-راداشکویچ

مقدار پارامترهای ایزوترمی حاصل از فیت شدن داده‌ها در جدول ۱ آمده است. پیروی رفتار جذبی آنیون‌های Cd(II) از مدل ایزوترمی لانگمیر می‌تواند به دلیل توزیع یکنواخت گروه‌های عاملی فعال بر روی سطح $TA-KCC^{-1}$ در نقش سایت‌های جذبی فعال باشد، چون مدل لانگمیر فرض می‌کند که سطح جاذب یکنواخت و دارای سایت‌های جذبی منحصربه‌فرد و محدود است. یک ویژگی اساسی مدل لانگمیر را می‌توان با استفاده از ثابت بدون واحد R_L بیان کرد. R_L (همچنین به عنوان پارامتر تعادل یا فاکتور جداسازی شناخته می‌شود) معادله‌ای استخراج شده از مدل ایزوترمی لانگمیر است و مقدار این فاکتور ایزوترمی برابر با $R_L = [1/(1 + K_L C_e)]$ (که در آن K_L همان ثابت ایزوترمی لانگمیر است. مقدار پارامتر تعادل را می‌توان برای پیش‌بینی تمایل جذبی جاذب و

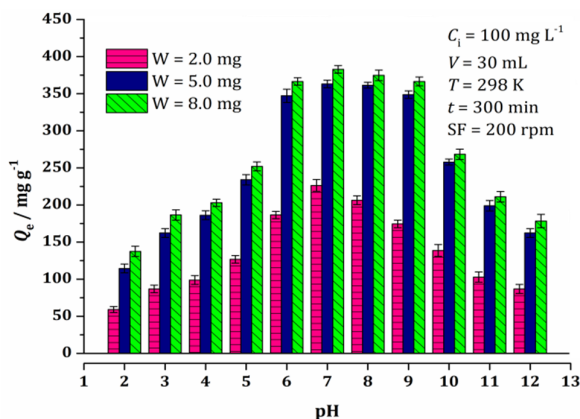


Fig. 4. The effect of pH and adsorbent dosage on Cd(II) removal

شکل ۴- تأثیر pH و مقدار جاذب بر جذب کادمیوم (II)

درصد حذف پایین برای هر دو جاذب مشاهده شد که دلیل آن پروتوناسیون زیاد گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین دارای زوج الکترون‌های غیرپیوندی بر روی سطح جاذب در این pH هاست که منجر به ایجاد دافعه بین سطح جاذب با بار الکتریکی مثبت و کاتیون‌های Cd(II) است. جذب کاتیون‌های پروتون مثبت (H_3O^+) بر روی گروه‌های $-NH_2$ ، $-NH$ ، $-OH$ موجب تشکیل گروه‌های مثبت می‌شود که دارای بار مثبت هستند و موجب دفع کاتیون‌های فلزی Cd(II) از سطح جاذب می‌شوند. با افزایش pH محلول درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که بیشترین مقدار حذف در $pH=7$ مشاهده می‌شود. در pH‌های بالا یون‌های OH موجود در محلول با یون‌های فلزی تشکیل کمپلکس داده و حذف از طریق رسوب‌دهی نیز انجام می‌شود. بنابراین، $pH=7$ و مقدار جاذب بهینه برای جذب Cd(II) بر روی جاذب $TA-KCC^{-1}$ برای آزمایش‌های بعدی برابر مقدار ۵ گرم انتخاب شد.

۳-۵- اثر غلظت اولیه و بررسی‌های ایزوترمی‌های جذب

اثر غلظت اولیه بر روی رفتار جذبی Cd(II) بر روی $TA-KCC^{-1}$ به وسیله آزمایش‌های جذبی تحت شرایط ثابت pH اولیه ۷، حجم محلول ۳۰ میلی‌لیتر، مقدار جاذب ۵ میلی‌گرم، سرعت تکان ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۳۰۰ دقیقه، و دما ۲۹۸ کلوین به دقت بررسی شد. معادلات ایزوترمی غیرخطی لانگمیر، فرننلیچ، دابینین راداشکویچ، و ردلیچ-پترسون با هدف پیش‌بینی رفتار جذبی

جدول ۱- مقدار عددی به دست آمده برای پارامترهای ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ، دابینین-راداشکویچ، و ردلیچ-پترسون و سپس

Table 1. The values of isotherm parameters of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson & Sips

Isotherm models	Parameter	Value
	$Q_{e,exp} / \text{mg g}^{-1}$	375±5
Langmuir	$Q_{max} / \text{mg g}^{-1}$	378
	$K_L / \text{L mg}^{-1}$	1.180
	R^2	0.9930
Freundlich	$K_F / (\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n})$	181.1
	$n / \text{dimensionless}$	0.193
	R^2	0.8441
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$Q_{max} / \text{mg g}^{-1}$	355
	$K_{DR} / \text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$	7.4×10^{-3}
	R^2	0.9545
Redlich-Peterson (R-P)	$K_{R-P} / \text{L g}^{-1}$	436
	$\alpha_{R-P} / (\text{mg L}^{-1})^{-g}$	1.1282
	$g / \text{dimensionless}$	1.006
	R^2	0.9917
Sips	$Q_{max} / \text{mg g}^{-1}$	379
	$K_S / (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$	1.177
	$n_S / \text{dimensionless}$	0.9957
	R^2	0.9916

ردلیچ-پترسون بررسی شد. در ایزوترم ردلیچ-پترسون، وقتی پارامتر g برابر با ۱ باشد معادله کلی به فرم لانگمیر تبدیل می شود و وقتی که g برابر با صفر شود آنگاه معادله به فرم قانون هنری تبدیل می شود که نزدیکی زیادی به معادله فروندلیچ دارد. در فرایند جذب Cd(II) بر روی TA-KCC^{-1} مشاهده شد که مقدار پارامتر g برابر با ۱ به دست آمد که به روشنی نشان می دهد که مدل لانگمیر برای داده های تجربی به دست آمده برای TA-KCC^{-1} هم خوانی بسیار بیشتری نسبت به مدل فروندلیچ دارد. از این رو، ایزوترم ردلیچ-پترسون به خوبی پیروی فرایند جذب از مدل لانگمیر را تأیید می کند (شکل ۷).

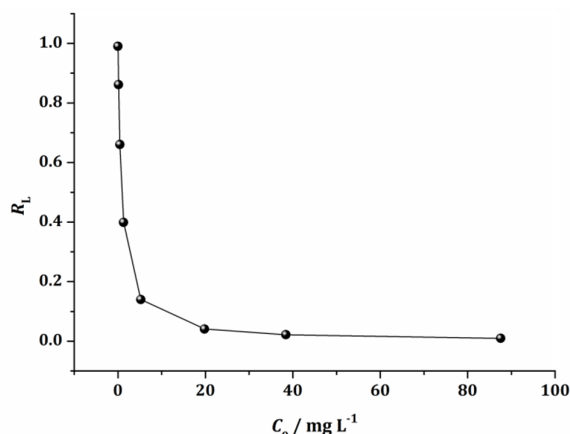


Fig. 6. The R_L values

شکل ۶- مقدار R_L

۳-۶- اثر زمان تماس و بررسی های سینتیک های جذب

تأثیر پارامتر زمان بر رفتار جذبی Cd(II) توسط TA-KCC^{-1} در شرایط ثابت pH محلول ۷، حجم محلول ۳۰ میلی لیتر، مقدار جاذب ۵ میلی گرم، سرعت تکان ۲۰۰ دور در دقیقه، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، و دما ۲۹۸ درجه سلسیوس بررسی شد. TA-KCC^{-1} سرعت جذب بالایی را برای Cd(II) در ۲۰ دقیقه اول نشان داد و به دنبال آن، سیستم جذب به تدریج تا رسیدن به زمانی در حدود ۵۰ دقیقه به حالت تعادل رسید (شکل ۸). پارامترهای سینتیکی می توانند به درک بهتر ما از فرایند جذب

عملکرد آن نسبت به یک گونه جذب شونده به کار برد. اگر مقدار R_L بین صفر و ۱ باشد آنگاه جذب مطلوبی را داریم. R_L برابر با صفر نشان دهنده جذب برگشت ناپذیر است، مقدار R_L برابر با ۱ بیانگر فرایند جذب خطی، مقدار R_L بیشتر از یک جذبی نامطلوب را پیش بینی می کند. مقدار به دست آمده برای پارامتر تعادل R_L در فرایند جذب Cd(II) بر روی TA-KCC^{-1} بین اعداد صفر و ۱ به دست آمد که معرف محکمی بر یک فرایند جذب مطلوب است (شکل ۶). به منظور تأیید هر چه بیشتر نوع ایزوترم جذبی، مدل



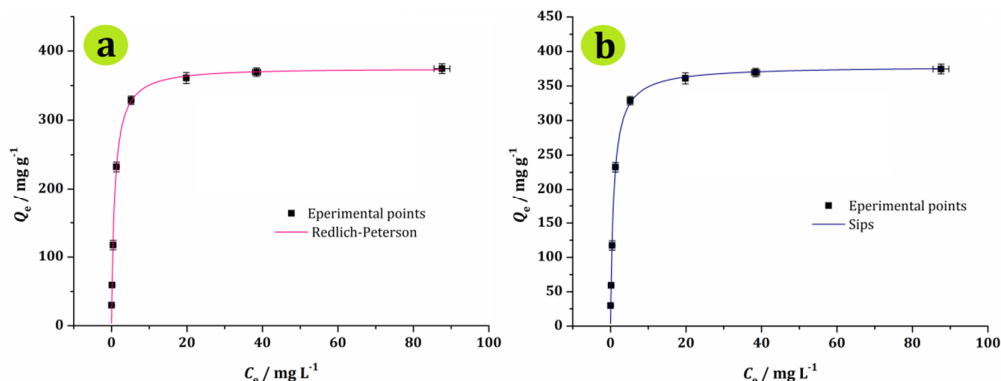


Fig. 7. Nonlinear fitted isotherms of Redlich-Peterson and Sips
 شکل ۷- منحنی ایزوترم فیت شده غیرخطی مربوط به مدل ردلیچ-پترسون و منحنی سیپس

جدول ۲- مقدار به دست آمده برای مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول،

شبه‌درجه دوم، الویچ و نفوذ بین ذره‌ای

Table 2. Obtained values for pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich, and intraparticle diffusion kinetic models

Kinetics models	Parameter	Value
		$Q_{e,exp} / \text{mg g}^{-1}$
Pseudo First Order (PFO)	k_1 / min^{-1}	0.1369
	$Q_{e,cal} / \text{mg g}^{-1}$	374
	R^2	0.9540
Pseudo Second Order (PSO)	$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	5.888
	$Q_{e,cal} / \text{mg g}^{-1}$	399
	R^2	0.7972
Elovich	$\alpha / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	9953
	$\beta / \text{g mg}^{-1}$	0.026
	R^2	0.4238
Intraparticle Diffusion (IPD)	$K_{dif} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$	7.12
	$C / \text{mg g}^{-1}$	290
	R_1^2	0.1619

به روشنی نشان می‌دهند که هر دو مدل شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم مدل‌های بهتری برای پیش‌بینی سینتیک جذب Cd(II) هستند. در حالی که ظرفیت‌های جذب محاسبه شده برای هر دو مدل سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم بسیار نزدیک به ظرفیت‌های جذب تجربی هستند، اما مدل شبه‌درجه اول دارای ضریب تعیین بیشتری ($R^2 = 0.9440$) نسبت به مدل شبه‌درجه دوم ($R^2 = 0.7972$) است. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که مدل شبه‌درجه اول بهترین مدل سینتیکی برای فیت شدن داده‌های تجربی از میان مدل‌های سینتیکی به کار برده شد برای جذب Cd(II) بر روی TA-KCC⁻¹ است.

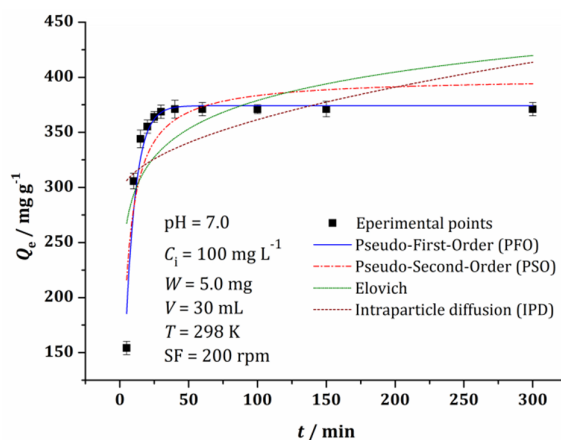


Fig. 8. The effect of the initial concentration of Cd(II) on the equilibrium adsorption of Cd(II) and removal percentage
 شکل ۸- تأثیر غلظت اولیه Cd(II) بر روی جذب تعادلی Cd(II) و درصد حذف

کمک کنند. از این رو، سینتیک جذب Cd(II) با بهره‌گیری از چهار مدل غیرخطی رایج و کارآمد، شامل مدل‌های شبه‌درجه اول، شبه‌درجه دوم، الویچ، و نفوذ بین ذره‌ای، بررسی شد. پارامترهای به دست آمده از این مدل‌ها در جدول ۲ نشان داده است. ضرایب هم‌بستگی پایین به دست آمده برای مدل‌های الویچ ($R^2 = 0.4238$) و IPD ($R^2 = 0.1619$) نمی‌توانند معرف مدل مناسبی برای پیش‌بینی رفتار سینتیک جذب اکسی‌آنیون‌های Cd(II) توسط TA-KCC⁻¹ باشند. در مدل‌های شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم، مقدار بالای ضرایب هم‌بستگی و همچنین نزدیکی مقدار ظرفیت‌های جذب محاسبه شده با ظرفیت‌های جذب تجربی

جدول ۳- مقایسه عملکرد جاذب TA-KCC⁻¹ با جاذب‌های گزارش شده برای حذف Cd(II) از محیط آبی
Table 3. Comparison of TA-KCC⁻¹ adsorbent performance with reported adsorbents for Cd(II) removal from aqueous media

Year	Reference	Metal	Adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)
2009	Heidari et al.	Cd(II)	NH ₂ -MCM-41	18.25
2013	Yang et al.	Cd(II)	NH ₂ -MS	51.81
2015	Karthik and Meenakshi	Cd(II)	PGC	14.33
2015	Anbia et al.	Cd(II)	MDA-magMCM-48	114.08
2017	Wang et al.	Cd(II)	NH ₂ -functionalized Zr-MOFs	177.35
2017	Thakur et al.	Cd(II)	PEI/MCM-41	156
2018	Kataria and Garg	Cd(II)	EDTA/ Fe ₃ O ₄ /SC	63.3
2018	Alizadeh et al.	Cd(II)	EDTA/Chitosan/TiO ₂	209.205
2018	Zhou et al.	Cd(II)	PG/L/SA	79.88
2019	Wu et al.	Cd(II)	P-MCS	71.53
2019	Zhang et al.	Cd(II)	MCS-MA-TEPA	251.22
2020	Soltani et al.	Cd(II)	TA-MSMs	251.67
2020	Shirzadeh et al.	Cd(II)	TiO ₂ and Y-AL ₂ O ₃	3.348
2020	Khan et al.	Cd(II)	MoS ₂ /MBC	139
2020	Bao et al.	Cd(II)	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ and GO	128.2
2020	Yang et al.	Cd(II)	EDA-MAH-APTES-NPSi	210.01
2020	Shafiof and Nezamzadeh-Ejhih	Cd(II)	NCP-DTPA	138.9
2020	Naushad et al.	Cd(II)	TATS/AC	177.3
2020	Ain et al.	Cd(II)	HAp/Fe ₃ O ₄ /bentonite	310.36
2020	Dev et al.	Cd(II)	CFCCP-COOH	108.42
2020	This research	Cd(II)	TA-KCC-1	378

(KCC⁻¹) موجود در ساختار آن پدیده مسدود شدن وجود ندارد و این باعث افزایش دسترسی آسان به مساحت سطحی می‌شود این در حالی است که در سایر جاذب‌ها که در ساختار آنها از مزوپور سیلیکاها (MCM-41 و SBA-15) استفاده شده است. به دلیل ساختار کانالی پیوسته و ممتد، پدیده مسدود شدن وجود دارد که این باعث کم شدن مساحت سطحی و کاهش قدرت جذبی جاذب می‌شود (Bayal et al., 2016, Polshettiwar et al., 2010)

به منظور مقایسه عملکرد این جاذب نسبت به جاذب‌های قبلاً گزارش شده جدول ۳ نشان داده شده است. همان طور که می‌بینید جاذب TA-KCC⁻¹ در مقایسه با جاذب‌های گزارش شده نشان داد که دارای ظرفیت جذب بیشتری است که دلیل آن را می‌توان احتمالاً به ساختار رشته‌ای و اصلاح سطح مؤثر با گروه‌های تری آمینی فعال نسبت داد.

۷-۳- مقایسه ظرفیت جذب جاذب TA-KCC⁻¹ با جاذب‌های دیگر

در این پژوهش سیلیکای مزوپور رشته‌ای (KCC⁻¹) عامل دار شده با گروه‌های سیلانی تری آمینی به منظور حذف کاتیون‌های سمی Cd(II) از محیط آبی استفاده شد. از آنجایی که فرایند جذب یک فرایند سطحی است، مساحت سطحی جاذب اهمیت زیادی در توسعه فناوری جذب دارد و در نتیجه یک پارامتر کلیدی است. جاذب TA-KCC⁻¹ استفاده شده در این کار به دلیل وجود مزوحفره و میکروحفره‌های موجود بر روی رشته‌های KCC⁻¹ مساحت سطحی و حجم حفره‌های زیادی در مقایسه با سایر جاذب‌های گزارش شده دارد.

جاذب TA-KCC⁻¹ دارای کارایی بیشتری برای حذف کاتیون‌های کادمیوم از محیط آبی تحت شرایط بهینه آزمایشگاهی است. در جاذب TA-KCC⁻¹ به دلیل وجود مزوپور سیلیکای



۴- نتیجه‌گیری

همچنین ظرفیت‌های جذبی تئوری محاسبه شده برای این دو مدل هم‌خوانی نزدیکی با داده‌های تجربی به‌دست آمده از آزمایش‌های سینتکی و ایزوترمی نشان دادند. زمان بهینه و بیشترین ظرفیت جذبی محاسبه شده (طبق مدل لانگمیر) برای حذف اکسی آنیون‌های Cd(II) توسط TA-KCC⁻¹ به ترتیب برابر ۵۰ دقیقه و ۳۷۸ میلی‌گرم بر گرم (حداکثر ظرفیت جذب تجربی برابر ۳۷۵ میلی‌گرم در گرم) به دست آمدند. مقایسه ظرفیت جذب این جاذب با جاذب‌های بر پایه مواد مزوپور سیلیکای گزارش شده در جدول ۳، نشان داد که TA-KCC⁻¹ دارای ظرفیت جذب بیشتری است که دلیل آن را می‌توان احتمالاً به ساختار رشته‌ای و اصلاح سطح مؤثر با گروه‌های تری آمینی فعال نسبت داد. داده‌های تجربی و محاسباتی نشان دادند که جاذب TA-KCC⁻¹ گزینه نویدبخش و مناسبی برای حذف آلاینده بسیار سمی Cd(II) از محیط آبی است.

۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش بر خود لازم می‌دانند که از دانشگاه لرستان و دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک به دلیل حمایت مالی در طول مدت پروژه، قدردانی کنند.

در این پژوهش، TA-KCC⁻¹ از طریق روش دو مرحله‌ای ساده و مؤثر تهیه شد که شامل مراحل (۱) روش هیدروترمال سل-ژل (با استفاده از اتوکلاو استنلس استیل مجهز به تفلون) برای تهیه مزوپور سیلیکا رشته‌ای KCC⁻¹ خالص و (۲) اصلاح سطح KCC⁻¹ با گروه‌های تری آمین (عامل کوپل‌کننده سیلانی) از طریق روش پسانتزی ساده و مؤثر. تکنیک‌های مختلف دستگاهی از جمله FTIR، آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن، FESEM، برای شناسایی ساختار و ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های KCC⁻¹ خالص و TA-KCC⁻¹ استفاده شدند. به دلیل حضور گروه‌های فعال آمینی و هیدروکسیل سطحی بر روی رشته‌های خود به‌عنوان جاذبی بالقوه برای جذب Cd(II) از محیط آبی استفاده شد و نتایج تجربی و تئوری به‌دست آمده بیانگر توانایی زیاد این جاذب برای حذف آلاینده Cd(II) است.

فیت کردن داده‌های تجربی توسط معادلات ایزوترمی و سینتیکی غیرخطی بیانگر این نکته بودند که فرایند جذب Cd(II) بر روی جاذب TA-KCC⁻¹ به ترتیب از مدل لانگمیر و شبه‌درجه اول (PFO) پیروی می‌کند.

References

- Ain, Q. U., Zhang, H., Yaseen, M., Rasheed, U., Liu, K., Subhan, S., et al. 2020. Facile fabrication of hydroxyapatite-magnetite-bentonite composite for efficient adsorption of Pb (II), Cd (II), and crystal violet from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 247, 119088.
- Alizadeh, B., Delnavaz, M. & Shakeri, A. 2018. Removal of Cd (□□) and phenol using novel cross-linked magnetic EDTA/chitosan/TiO₂ nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 181, 675-683.
- Anbia, M., Kargosha, K. & Khoshbooei, S. 2015. Heavy metal ions removal from aqueous media by modified magnetic mesoporous silica MCM-48. *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 779-788.
- Bayal, N., Singh, B., Singh, R. & Polshettiwar, V. 2016. Size and fiber density controlled synthesis of fibrous nanosilica spheres (KCC-1). *Scientific Reports*, 6, 24888.
- Bao, S., Yang, W., Wang, Y., Yu, Y. & Sun, Y. 2020. One-pot synthesis of magnetic graphene oxide composites as an efficient and recoverable adsorbent for Cd (II) and Pb (II) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 381, 120914.
- Bolisetty, S., Peydayesh, M. & Mezzenga, R. 2019. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. *Chemical Society Reviews*, 48(2), 463-487.
- Cashin, V. B., Eldridge, D. S., Yu, A. & Zhao, D. 2018. Surface functionalization and manipulation of mesoporous silica adsorbents for improved removal of pollutants: a review. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 4(2), 110-128.
- Da'na, E. 2017. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 247, 145-157.



- Dev, V. V., Baburaj, G., Antony, S., Arun, V. & Krishnan, K. A. 2020. Zwitterion-chitosan bed for the simultaneous immobilization of Zn (II), Cd (II), Pb (II) and Cu (II) from multi-metal aqueous systems. *Journal of Cleaner Production*, 255, 120309.
- Dinari, M., Soltani, R. & Mohammadnezhad, G. 2017. Kinetics and thermodynamic study on novel modified-mesoporous silica MCM-41/polymer matrix nanocomposites: effective adsorbents for trace CrVI removal. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62(8), 2316-2329.
- Fu, F. & Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Heidari, A., Younesi, H. & Mehraban, Z. 2009. Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 70-79.
- Karthik, R. & Meenakshi, S. 2015. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 263, 168-177.
- Kataria, N. & Garg, V. K. 2018. Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles loaded sawdust carbon for cadmium (II) removal from water: regeneration and mechanism. *Chemosphere*, 208, 818-828.
- Khan, Z. H., Gao, M., Qiu, W. & Song, Z. 2020. Properties and adsorption mechanism of magnetic biochar modified with molybdenum disulfide for cadmium in aqueous solution. *Chemosphere*, 126995.
- Khin, M. M., Nair, A. S., Babu, V. J., Murugan, R. & Ramakrishna, S. 2012. A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy and Environmental Science*, 5(8), 8075-8109.
- Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R. M. & Mendoza-Barron, J. 1995. Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62(1), 64-67.
- Mance, G., 2012. *Pollution threat of heavy metals in aquatic environments*. Elsevier Science Publishers LTD, England.
- Mohan, D., Singh, K. P. & Singh, V. K. 2006. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 280-295.
- Muresanu, M., Reiss, A., Stefanescu, I., David, E., Parvulescu, V., Renard, G. et al. 2008. Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation. *Chemosphere*, 73(9), 1499-1504.
- Naushad, M., Alqadami, A. A. & Ahamad, T. 2020. Removal of Cd (II) ion from aqueous environment using triaminotriethoxysilane grafted oxidized activated carbon synthesized via activation and subsequent silanization. *Environmental Technology and Innovation*, 18, 100686.
- Polshettiwar, V., Cha, D., Zhang, X. & Basset, J. M. 2010. High-surface-area silica nanospheres (KCC-1) with a fibrous morphology. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(50), 9652-9656.
- Prabhavathi, G., Karunanithy, M., Ayeshamariam, A., Sekar, N., Rafi, K. M., Nivetha, P. P., et al. 2019. Removal of heavy metals from waste water treatment using composite nanomaterials—a review. *Journal of Nanoscience Nanoengineering and Applications*, 9(1), 27-44.
- Shafiof, M. S. & Nezamzadeh-Ejehieh, A. 2020. A comprehensive study on the removal of Cd (II) from aqueous solution on a novel pentetic acid-clinoptilolite nanoparticles adsorbent: experimental design, kinetic and thermodynamic aspects. *Solid State Sciences*, 99, 106071.
- Shirzadeh, M., Sepehr, E., Rasouli Sadaghiani, M. H. & Ahmadi, F. 2020. Effect of pH, Initial concentration, background electrolyte, and Ionic strength on cadmium adsorption by TiO₂ and γ-Al₂O₃ nanoparticles. *Pollution*, 6(2), 223-235.
- Soltani, R., Marjani, A. & Shirazian, S. 2019a. Facile one-pot synthesis of thiol-functionalized mesoporous silica submicrospheres for Tl (I) adsorption: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 146-155.



- Soltani, R., Marjani, A. & Shirazian, S. 2019b. Shell-in-shell monodispersed triamine-functionalized SiO₂ hollow microspheres with micro-mesostructured shells for highly efficient removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102832.
- Tang, Y., Liang, S., Wang, J., Yu, S. & Wang, Y. 2013. Amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous composite microspheres for Pb (II) and Cd (II) removal. *Journal of Environmental Sciences*, 25(4), 830-837.
- Thakur, A. K., Nisola, G. M., Limjuco, L. A., Parohinog, K. J., Torrejos, R. E. C., Shahi, V. K., et al. 2017. Polyethylenimine-modified mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of Cd (II) and Ni (II) from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49, 133-144.
- Wang, K., Gu, J. & Yin, N. 2017. Efficient removal of Pb (II) and Cd (II) using NH₂-functionalized Zr-MOFs via rapid microwave-promoted synthesis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(7), 1880-1887.
- Wu, D., Wang, Y., Li, Y., Wei, Q., Hu, L., Yan, T., et al. 2019. Phosphorylated chitosan/CoFe₂O₄ composite for the efficient removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution: adsorption performance and mechanism studies. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 181-188.
- Wu, S. H., Mou, C. Y. & Lin, H. P. 2013. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3862-3875.
- Yang, Z., Chen, X., Li, S., Ma, W., Li, Y., He, Z., et al. 2020. Effective removal of Cd (II) from aqueous solution based on multifunctional nanoporous silicon derived from solar kerf loss waste. *Journal of Hazardous Materials*, 385, 121522.
- Zarei, F., Marjani, A. & Joshaghani, A. H., 2019. Triamino-anchored KCC⁻¹: a novel and promising adsorbent for fast and highly effective aqueous CrVI removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103309.
- Zhang, H., Dang, Q., Liu, C., Yu, D., Wang, Y. & Pu, X., 2019. Fabrication of methyl acrylate and tetraethylenepentamine grafted magnetic chitosan microparticles for capture of Cd (II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 366, 346-357.
- Zhou, F., Feng, X., Yu, J. & Jiang, X. 2018. High performance of 3D porous graphene/lignin/sodium alginate composite for adsorption of Cd (II) and Pb (II). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(16), 15651-15661.

