



اصلاح لایه به لایه سطح مزوحفره سیلیکای SBA-۱۵ به وسیله ترکیب پتاسیم مس هگزاسیانوفرات و بررسی رفتار جذب سزیم توسط آن

شبنم امین^۱، سیدابوالحسن علوی^۱، حسن یوسف نیا^۲، حسن آقاییان^{۲*}

۱. دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، صندوق پستی ۱۴۵۱۵-۷۷۵، تهران ایران
۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران-ایران

*Email: haghayan@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱/۲۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۳/۲۹

چکیده

در این تحقیق، ابتدا سطوح مزو حفره سیلیسی کروی SBA-۱۵ با ترکیب پتاسیم مس هگزاسیانوفرات ($[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$) اصلاح شد. سپس از آن به عنوان یک مبادله‌گر یونی نانوکامپوزیتی جدید، جهت جذب سزیم از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. شناسایی ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده با تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و واجذب نیتروژن (BET) و طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر پارامترهای pH، زمان تماس و غلظت بر میزان جذب مورد مطالعه قرار گرفت. داده‌های غلظت تعادلی با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد. نتایج ارزیابی‌ها مطابقت خوبی با مدل لانگمویر داشت که نشان می‌داد فرایند جذب یون‌های سزیم به صورت تک لایه است. همچنین مدل شبه مرتبه دوم مدل مناسبی برای توصیف رفتار سینتیکی جذب سزیم بود. بیشینه ظرفیت جذب تعادلی برای این نانوکامپوزیت ۴۶/۴ میلی گرم بر گرم نانوکامپوزیت به دست آمد.

کلیدواژه‌ها: سزیم، هگزاسیانوفرات، SBA-۱۵ کروی

Layer by layer modification of mesoporous silica surfaces with potassium copper hexacyanoferrate compound and its cesium ion adsorption behavior

Sh. Amin¹, S.A. Alavi¹, H. Yousefnia², H. Aghayan^{2*}

1. Faculty of Oil and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 14515-775, Tehran, Iran
2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box:11365-8486, Tehran-Iran

Research Article

Received 17.4.2021, Accepted 19.6.2021

Abstract

In this work, the surfaces of spherical mesoporous silica were modified with potassium copper hexacyanoferrate ($[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$), then employed as a new ion exchanger nanocomposite to adsorb cesium ion from an aqueous solution. The materials have been characterized by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption isotherms (BET), and FTIR spectroscopy. The effect of contact time, pH, and initial concentration of the solution on adsorption efficiency were studied. Langmuir, Freundlich, and Temkin's isotherm models analyzed the equilibrium concentration data. The data was in good agreement with the Langmuir model showing cesium adsorption process was a monolayer. The pseudo-second-order model was adequate to describe cesium uptake kinetic behavior, and the maximum equilibrium adsorption capacity for the nanocomposite was 46/4 (mg/g).

Keywords: Cesium, Hexacyanoferrate, Spherical SBA-15



۱. مقدمه

^{137}Cs یکی از محصولات جانبی حاصل از فرایند شکافت اورانیوم و با نیمه عمر حدود ۳۰ سال است که وارد آب رآکتور می شود [۴-۱]. این یون ها بعد از عبور دهی آب رآکتور از روی رزین ها حذف می شوند. رزین های مورد نظر بعد از مدتی اشباع شده و نیاز به احیای مجدد دارند. احیای رزین باعث آزادسازی یون ها از جمله سزیم از روی رزین به داخل محلول شوینده می شود. بسیار از یون های آزاد شده به وسیله عمل ترسیب از محلول شستشو حذف می شوند ولی سزیم در محلول باقی می ماند. عملیات تبخیر برای جدا کردن سزیم بسیار هزینه بردار بوده و رسوب نمک های فلزی در کف تبخیرکننده ها مشکلات بسیاری را ایجاد می کند. محلول شستشو در صورت رهاسازی باعث آلودگی محیط زیست (آب و خاک) می شود و از راه تنفس، خوردن و آشامیدن می تواند وارد بدن شود و چون از نظر شیمیایی بسیار شبیه عنصر پتاسیم است به راحتی می تواند از غشا سلولی عبور و در بافت های بدن تجمع کرده و باعث بروز برخی بیماری ها نظیر انواع سرطان ها و بیماری های خونی و نقص های مادرزادی شود [۵-۸]. بنابراین جداسازی سزیم حیاتی به نظر می رسد. برای این منظور مطالعات گوناگونی انجام شده و روش های مختلفی پیشنهاد شده است [۹-۱۲].

استفاده از ترکیبات مزوحفره و ترکیبات مزوحفره عامل دار شده با گروه های مختلف، برای رفع آلودگی های فلزات سنگین از آب ها و پساب های صنعتی بسیار مورد توجه واقع شده است [۱۳-۱۵]. مزوحفره ها گروهی از مواد نانو حفره با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر هستند که دارای ویژگی های مناسبی هم چون مساحت سطح بالا می باشند [۱۶، ۱۷]. مزوحفره سیلیسی ۱۵-SBA که ابتدا در سال ۱۹۹۸ برای نخستین بار ساخته شد به دلیل ویژگی هایی هم چون قطر مناسب، مقاومت مکانیکی بالا و قطر دیواره ضخیم تر جذابیت زیادی پیدا کرد و برای کاربردهایی مانند بستر کاتالیستی، حسگرها و جاذب ها بسیار مورد نظر قرار گرفت. در این زمینه ساختارهای مختلفی از ۱۵-SBA چون پودرهای ریز، فیبری، مسطح، کروی و ... سنتز و مشخصه یابی شده اند [۱۸-۲۱]. ساختار کروی آن به دلیل قابلیت دسترسی به خلل و فرج بزرگ تر و نفوذ مولکولی آرام، آن ها را برای استفاده در کارهای ستونی و جداسازی جاذب تر کرده است [۲۳]. هر چند سطوح این مزوحفره ها به دلیل حضور گروه های سیلانول (Si-OH) قابلیت جذب کاتیون های فلزی را دارد اما از طریق اصلاح شیمیایی سطح، می توان ظرفیت آن را به طور چشم گیری افزایش داد [۲۲-۲۴].

ترکیب هایی بر مبنی هگزاسیانوفرات ها به عنوان جاذب اختصاصی سزیم شناخته شده اند و بازدهی ۹۹/۹۹ درصد در حذف سزیم از آب و پساب از خود نشان دادند، ظرفیت بالای ذخیره سازی کاتیون در این ترکیبات و انتخاب پذیری در تبادل یون، توجهات زیادی را به خود جلب نموده است [۵]. از این گروه، جاذب های پتاسیم فلز (M) هگزاسیانوفرات $[\text{KM}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$) به دلیل انتخاب پذیری و ظرفیت جذب رضایت بخش، بیش تر استفاده شده اند [۲۵، ۲۶]. با این حال استفاده از این جاذب ها به دلایل معایبی چون پایداری مکانیکی نامناسب و سطح ویژه پایین، محدود می شوند [۲۷-۲۹]. برای غلبه بر این مشکل یک راه حل می تواند تثبیت آن ها در یک بستر با مساحت سطحی بالا باشد به شرط آن که فعالیت شیمیایی آن را تغییر ندهد. بنابراین سنتز یک نانو کامپوزیت متشکل از ترکیبات $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ و ۱۵-SBA کروی، برای بهره مندی از مزایای منحصر به فرد هریک (انتخاب پذیری هگزاسیانوفرات ها و مساحت سطحی بالای مزوحفره ها) سودمند به نظر می رسد. در مطالعه ای که توسط فقیهیان و محمدی [۳۰] انجام شده است، نانو کامپوزیتی متشکل از $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ و ۱۵-SBA فیبری سنتز شده است. در این مطالعه تثبیت جاذب $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ بر روی پایه ۱۵-SBA به صورت تک لایه انجام شده است.

هدف از تحقیق حاضر سنتز ساختار کروی ۱۵-SBA به عنوان پایه و بارگذاری ترکیب پتاسیم مس هگزاسیانوفرات بر سطوح آن، به صورت چند لایه تا حصول لایه بهینه می باشد. شناسایی نانو کامپوزیت سنتز شده و بررسی رفتار جذبی یون سزیم توسط آن، تحت شرایط مختلف عملیاتی بخش های دیگر تحقیق حاضر هستند. پیش بینی می شود ساختار کروی و تثبیت لایه به لایه جاذب $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ بر روی پایه ۱۵-SBA کروی، نقش مؤثری در افزایش بازدهی جذب سزیم از محلول های آبی داشته باشد.

۲. مواد و روش ها

۲.۲ مواد و دستگاه های مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق، ستیل تری متیل آمونیم بروماید $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ ، پلورونیک P_{123} ، $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z$ ، تترا اتیل اورتو سیلیکات $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si})$ ، هیدروکلریک اسید (HCl)، نیترات مس سه آبه $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، پتاسیم هگزاسیانوفرات سه آبه $(\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ و سزیم نیترات $(\text{Cs}(\text{NO}_3))$ می باشند که با خلوص شیمیایی بالای ۹۹٪ از شرکت مرک خریداری شده اند.



محلول نیترات مس جدا شده از رسوب برای استفاده در لایه‌های بعدی نگهداری شد. سپس ۱ گرم از ماده به دست آمده در ۶۰ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار پتاسیم هگزاسیانوفرات سه آبه به مدت ۳ ساعت هم‌زده شد. سپس رسوب به دست آمده از محلول جدا و شستشو شد و به مدت ۳ ساعت در آون و در دمای 100°C قرار گرفت تا خشک شد. بدین ترتیب یک لایه از ترکیب $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ بر روی پایه سیلیسی بارگذاری شد. محلول پتاسیم هگزاسیانوفرات جدا شده از رسوب برای استفاده در لایه‌های بعدی نگهداری شد.

برای مقایسه اثر مورفولوژی پایه بر راندمان جذب سزیم آزمایشات جذب با ۰/۵ گرم از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با مورفولوژی‌های کروی و فیبری، در $\text{pH}=7$ با غلظت اولیه محلول سزیم برابر با ۱۰۰ ppm در دمای محیط و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. نتایج در جدول ۱ درج شده است.

همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود مورفولوژی کروی پایه نسبت به مورفولوژی فیبری در حدود ۳۰٪ جذب بیش‌تری دارد که دلیل آن می‌تواند کوتاه‌تر بودن طول کانال‌ها در مورفولوژی کروی و انتقال جرم مطلوب‌تر باشد [۲۱].

به منظور حصول بیشینه مقدار جذب سزیم و بهینه مقدار بارگذاری ترکیب $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ بر روی پایه مزوحفره کروی SBA-۱۵، بارگذاری $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ به صورت لایه به لایه و طی ۵ مرحله به روشی که توضیح داده شد صورت گرفت. لایه بهینه برای این ترکیب، لایه ۴ بود زیرا با افزایش لایه بیش‌تر، میزان جذب افزایش نیافت. آزمایشات جذب با ۰/۵ گرم از نانوکامپوزیت سنتز شده در $\text{pH}=7$ ، غلظت اولیه محلول سزیم برابر با ۱۰۰ ppm در دمای محیط و مدت زمان ۲۴ ساعت انجام شد. نتایج در جدول ۲ درج شده است.

جدول ۱. تأثیر مورفولوژی مزوحفره SBA-۱۵ بر راندمان جذب سزیم

جذب (%)	پایه‌های سنتز شده
۳۰	SBA-۱۵ کروی
۲۰/۵	SBA-۱۵ فیبری

جدول ۲. تأثیر دفعات بارگذاری ترکیب $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ بر روی سطوح مزوحفره کروی SBA-۱۵ بر راندمان جذب سزیم

جذب (%)	تعداد دفعات بارگذاری
۳۰	۱
۴۴	۲
۵۶	۳
۶۷	۴
۶۵	۵

برای اندازه‌گیری کمی سزیم از طیف‌سنج جذب اتمی پرکین المر مدل ۸۴۳ استفاده شده است. برای تهیه الگوهای پراش پرتو ایکس زاویه بزرگ از نمونه‌های نانوکامپوزیت سنتز شده از دستگاه فیلیپس مدل PW۱۱۳۰/۹۰ و برای زاویه کوچک از دستگاه فیلیپس مدل PW۱۷۳۰ استفاده شد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز با تهیه‌ی قرص پتاسیم برومید و با استفاده از طیف‌سنج مدل Bruker vector-۲۲ در محدوده‌ی عدد موج 400 تا 4000 cm^{-1} به انجام رسید. هم‌چنین هم دماهای جذب و واجذب نیتروژن با استفاده از دستگاه BET مدل Quantachrome سری NOVA ۲۲۰۰ e به دست آمد. شکل ظاهری و مورفولوژی ترکیبات، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی تسکان مدل MIRA III تعیین شد.

۲.۲ سنتز مزوحفره کروی SBA-۱۵

برای سنتز مزوحفره کروی SBA-۱۵ [۲۴]، ابتدا ۰/۵ گرم از ترکیب ستیل تری متیل آمونیم بروماید با ۶۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۲ مولار و ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و تا انحلال کامل سورفکتانت هم‌زده شد. سپس و در حین هم‌زدن، ۲ گرم از سورفکتانت P_{123} به محلول فوق اضافه شد. پس از آن که مخلوط کاملاً همگن شد منبع سیلیسی تترا اتیل ارتوسیلیکات به آهستگی به آن اضافه و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 40°C هم‌زده شد. سپس مخلوط به اتوکلاو منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در آون و در دمای 100°C قرار گرفت. ماده جامد سفید رنگ حاصل پس از فیلترشدن و شستشو با آب مقطر در آون خشک شد. در انتها با قرار دادن ماده جامد درون کوره‌ای با دمای 550°C قالب سورفکتانتی با استفاده از فرایند تکلیس در مدت ۶ ساعت در هوا سوخته و حذف شد. نرخ افزایش دما $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در نظر گرفته شد.

به منظور مقایسه و تأثیر مورفولوژی کروی با مورفولوژی فیبری SBA-۱۵ در راندمان جذب سزیم، سنتز نوع فیبری SBA-۱۵ مطابق نوع کروی و بدون ترکیب ستیل تری متیل آمونیم بروماید صورت گرفت [۲۴].

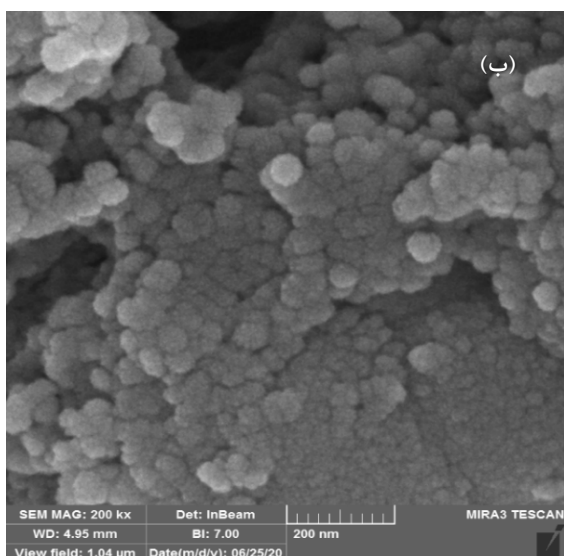
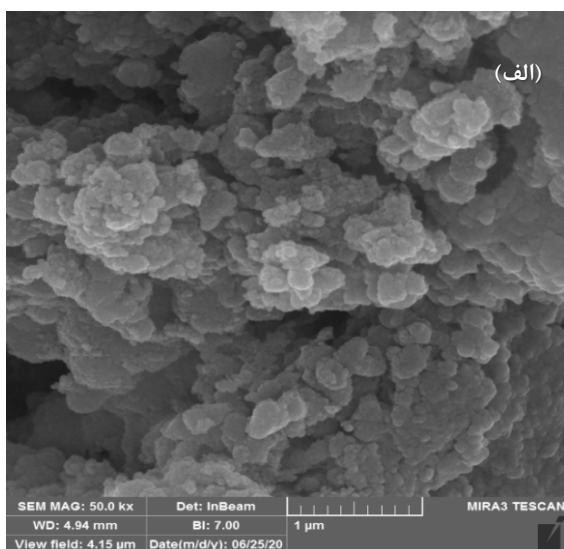
۳.۲ سنتز نانوکامپوزیت $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ -(SBA-۱۵)

ترکیب $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ بر روی مزوحفره نوع فیبری و کروی SBA-۱۵ به صورت زیر تثبیت شد. ابتدا ۱ گرم از مزوحفره SBA-۱۵ در ۶۰ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار نیترات مس سه آبه به مدت ۳ ساعت هم‌زده شد. سپس رسوب به دست آمده از محلول جدا و شستشو شد و به مدت ۳ ساعت در آون و در دمای 100°C قرار گرفت تا خشک شد. هم‌چنین



تصویرهای FESEM این ترکیب را با دو بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار کروی و توزیع اندازه ذرات تقریباً یکنواخت است.

شکل ۲ طیف تبدیل فوریه زیر قرمز ترکیب‌های SBA-۱۵ و $[KCu(Fe(CN)_6)]$ -(SBA-۱۵) را نشان می‌دهد. برای مزوحفره کروی SBA-۱۵، طیف جذبی Si-O-Si در 457 cm^{-1} و 806 cm^{-1} و 1080 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی، متقارن کششی و نامتقارن کششی آن می‌باشند. طیف جذبی در 958 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات کششی Si-OH می‌باشد. طیف جذبی در 1632 cm^{-1} هم نشان‌دهنده ارتعاشات خمشی O-H می‌باشد.



شکل ۱. الف و ب) تصویر FESEM از مزوحفره کروی SBA-۱۵ با دو بزرگنمایی.

۳. آزمایشات جذب سزیم

براساس نتایج جدول‌های ۱ و ۲، نانوکامپوزیت مورد استفاده برای انجام آزمایشات جذب، از بارگذاری ترکیب $[KCu(Fe(CN)_6)]$ به صورت لایه به لایه و طی ۴ مرحله بر پایه SBA-۱۵ کروی تهیه شد. آزمایشات جذب با 0.05 g گرم از نانوکامپوزیت به همراه 20 mL میلی‌لیتر از محلول حاوی یون‌های سزیم انجام شد. برای بررسی اثر pH یک سری آزمایش در pHهای مختلف (۱۱-۳) ترتیب داده شد. برای تنظیم pH از اسید نیتریک و سدیم هیدروکسید استفاده شد. برای به دست آوردن زمان تعادل و سینتیک فرایند جذب، یک سری آزمایش در pH بهینه و دمای محیط در بازه‌های زمانی مشخص ($0.5-24\text{ h}$) ترتیب داده شد. برای بررسی اثر غلظت نیز آزمایشاتی در محدوده غلظتی ($50-1000\text{ ppm}$)، pH بهینه و زمان تعادل به دست آمده، صورت گرفت. محلول‌ها به ظروف پلی اتیلنی منتقل و در شیکر هم‌زده شدند. سپس نمونه‌ها فیلتر شده و غلظت یون سزیم قبل و بعد از هر آزمایش توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شدند. به منظور محاسبه درصد جذب فلزات سنگین توسط جاذب از رابطه (۱) استفاده شد.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه R درصد جذب سزیم، C_0 غلظت اولیه سزیم برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_t غلظت سزیم در زمان‌های نمونه برداری t و برحسب میلی‌گرم در لیتر است. همچنین میزان جذب در زمان تعادل (ظرفیت جذب تعادلی) از رابطه ۲ محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

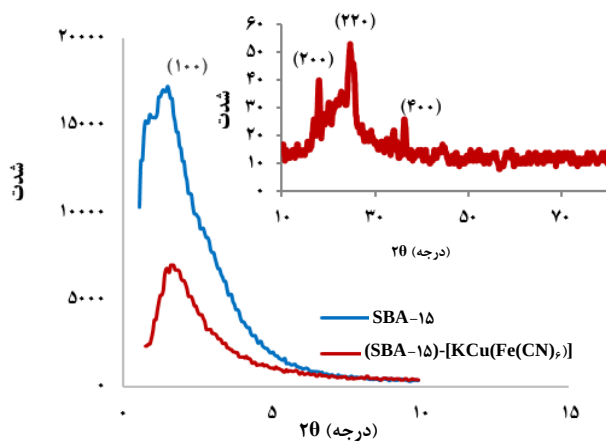
در این رابطه q_e ظرفیت جذب تعادلی برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه سزیم برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت سزیم در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول برحسب میلی‌لیتر، W جرم جاذب برحسب گرم است.

۴. نتایج و بحث

۴.۱. شناسایی نانوکامپوزیت سنتز شده

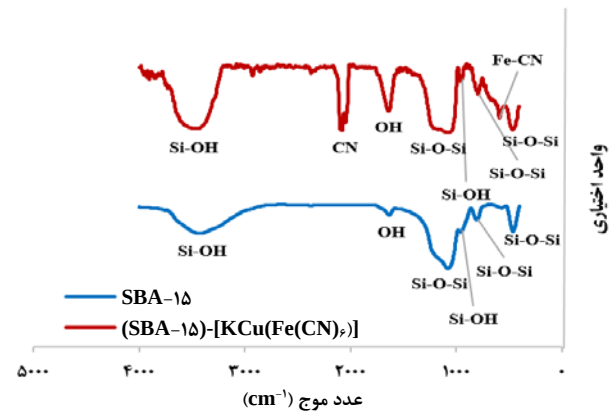
کلیه شناسایی‌های انجام شده در این قسمت، براساس نانوکامپوزیت سنتز شده با ۴ مرحله بارگذاری می‌باشد. تکنیک میکروسکوپی الکترون روبشی نشر میدانی (FESEM) برای بررسی شکل ظاهری و توزیع اندازه ذرات مزوحفره کروی SBA-۱۵ مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱





شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس زاویه کوچک برای ترکیبات SBA-15 و $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$ ، نمودار همراه، الگوی پراش پرتو ایکس زاویه بزرگ نانوکامپوزیت $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$.

روش BET که مبتنی بر جذب و واجذب نیتروژن است برای اندازه‌گیری سطح ویژه، حجم و توزیع منافذ مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۴، هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه خلل و فرج مزوحفره کروی SBA-15 قبل و بعد از بارگذاری $[KCu(Fe(CN)_6)]$ بر روی آن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود یک مرحله تراکم موبین در هم‌دمای جذب و واجذب SBA-15 با انحنای زیاد در فشار نسبی بین ۰/۶ تا ۰/۷ وجود دارد که نشان‌دهنده مزوحفره‌های یک شکل است. این ویژگی با حضور یک حلقه پسماند نوع H_1 در این نمودار تأیید می‌شود. این مدل مطابق با طبقه‌بندی آیوپاک، با هم‌دمای نوع IV مطابقت دارد [۳۲]. در منحنی مربوط به $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$ این حلقه به فشارهای نسبی پایین جابه‌جا شده و کاهشی را در مقدار نیتروژن جذب شده نشان می‌دهد که بیان‌کننده بارگذاری $[KCu(Fe(CN)_6)]$ در درون خلل و فرج مزوحفره کروی SBA-15 است که باعث انسداد قسمتی از کانال‌های آن می‌شود. با استفاده از منحنی توزیع اندازه خلل و فرج در شکل ۴، می‌توان نتیجه گرفت که قطر خلل و فرج ترکیبات SBA-15 و $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$ در محدوده ۲ nm تا ۱۵ nm قرار دارند. بنابراین براساس طبقه‌بندی آیوپاک دارای ساختار مزوحفره‌اند. بر پایه داده‌های به دست آمده از هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و استفاده از معادله‌های BET و BJH، مساحت سطح ویژه، قطر خلل و فرج و حجم آن‌ها محاسبه و در جدول ۳ درج شده است. همان‌طور که مشخص است پارامترهای فیزیکی شامل مساحت سطح، حجم حفرات و قطر متوسط حفرات در نانو کامپوزیت سنتز شده بعد از تثبیت $[KCu(Fe(CN)_6)]$ بر روی SBA-15 کاهش می‌یابد. این پدیده نشان می‌دهد که اشغال خلل و فرج مزوحفره کروی SBA-15 توسط $[KCu(Fe(CN)_6)]$ با موفقیت انجام شده است.



شکل ۴. طیف تبدیل فوریه زیر قرمز برای ترکیبات SBA-15 و $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$.

طیف جذبی پهن هم در بازه $3800-3000\text{ cm}^{-1}$ متعلق به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل و سیلانول می‌باشد. در طیف نانوکامپوزیت $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$ علاوه بر تمام طیف‌های جذبی مزوحفره کروی SBA-15، طیف‌های جذبی 462 cm^{-1} و 586 cm^{-1} و 2071 cm^{-1} قابل مشاهده است که مطابق با مرجع [۳۱] و مربوط به ترکیب $[KCu(Fe(CN)_6)]$ است. این طیف‌ها به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی $Cu-CN$ ، $Fe-CN$ و CN می‌باشد. این نتایج تأییدکننده بارگذاری موفقیت‌آمیز $[KCu(Fe(CN)_6)]$ بر سطوح مزوحفره کروی SBA-15 می‌باشد.

الگوهای پراش پرتو ایکس زاویه کوچک و بزرگ، برای ترکیبات SBA-15 و $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$ در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در الگوی پراش پرتو ایکس زاویه‌های کوچک مزوحفره کروی SBA-15 مشاهده می‌شود، تشکیل ساختار مزوحفره شش وجهی SBA-15 با یک پیک (۱۰۰) مشخص شده در محدوده زاویه‌های 2θ ، بین ۰/۸ تا ۲ تأیید می‌شود که همین پیک با شدت ضعیف‌تر در الگوی پراش پرتو ایکس زاویه‌های کوچک، برای نانوکامپوزیت سنتز شده $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$ قابل مشاهده است که نشان‌دهنده اشغال کانال‌های مزوحفره کروی SBA-15 توسط ترکیب $[KCu(Fe(CN)_6)]$ می‌باشد.

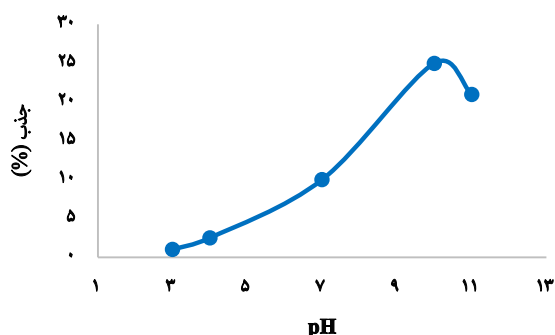
در الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه‌های بزرگ نانوکامپوزیت $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$ پیک‌های مشخصه ترکیب $[KCu(Fe(CN)_6)]$ یعنی (۲۰۰) و (۲۲۰) و (۴۰۰) با توجه به مرجع [۳۱] وجود دارند هرچند که در این تصویر خیلی واضح نمی‌باشند.



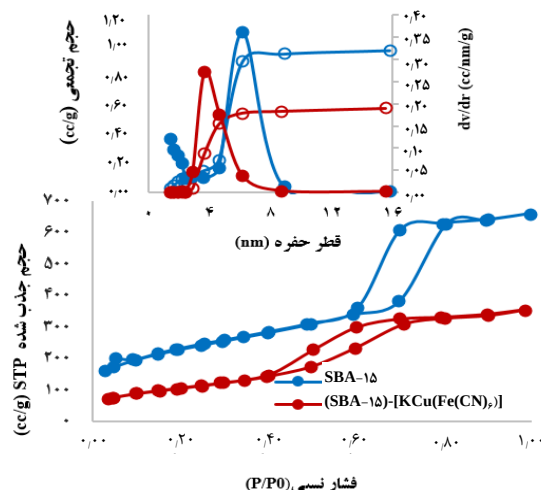
باشد. در pHهای بسیار اسیدی حضور یونهای هیدروژن در رقابت با یونهای فلزی برای اشغال سایت‌های جذبی قرار می‌گیرند و در نتیجه میزان جذب کاهش می‌یابد. کاهش جذب سزیم در pHهای بالاتر از ۱۰ نیز می‌تواند به علت کمپلکس شدن کاتیونهای فلزی با آنیونهای هیدروکسیل موجود در محلول در این محدوده باشد. این کمپلکس شدن باعث تشکیل گونه‌های جدید از کاتیونهای فلزی با فعالیت شیمیایی تا حدی کمتر از کاتیونهای آزاد می‌شود که در نتیجه آن میزان جذب که در ارتباط با فعالیت شیمیایی گونه‌هاست کاهش می‌یابد.

۲.۲.۴ اثر زمان تماس بر جذب

شکل ۶ اثر زمان تماس بر میزان جذب در دمای محیط و pH بهینه را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش زمان، ظرفیت جذب افزایش یافته و سپس با اشغال تمامی سایت‌های فعال روی جاذب، سرعت جذب کاهش می‌یابد و فرایند جذب به تعادل می‌رسد. از نمودار شکل ۶ مشخص است که سینتیک جذب یونهای سزیم از دو قسمت تشکیل شده است، یک قسمت با شیب تند و با سرعت جذب بالاتر و قسمت دیگر با شیب نزدیک به صفر و سرعت جذب آهسته‌تر. سرعت جذب بالاتر می‌تواند به علت خالی بودن سایت‌های فعال در دسترس در سطح جاذب بوده و سرعت آهسته‌تر جذب هم می‌تواند به علت اشغال شدن سایت‌های سطحی در دسترس و نفوذ یونها در داخل کانال‌ها و حفرات برای رسیدن به سایت‌های فعال درونی‌تر باشد. با توجه به داده‌های شکل ۶ می‌توان نتیجه‌گیری کرد که جاذب بعد از گذشت حدوداً ۳٫۵ ساعت اشباع شده و بعد از حدوداً ۲ ساعت ۹۰ درصد از ظرفیتش اشغال شده است.



شکل ۵. ارتباط بین pH محلول اولیه و میزان جذب یون سزیم توسط نانوکامپوزیت $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$. 500 mg/L غلظت اولیه محلول، 25°C دما، 24 h زمان و 0.05 g دز جاذب.



شکل ۴. ایزوترمهای جذب / واجذب نیتروژن برای ترکیبات SBA-1۵ و $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$. نمودار همراه توزیع اندازه ذرات (●) و حجم حفرات (○) ترکیبات SBA-1۵ و $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$.

جدول ۳. نتایج آنالیز BET/BJH برای ترکیبات SBA-1۵ و $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$

مساحت سطح (m^2/g)	حجم حفرات (cm^3/g)	قطر متوسط حفرات (nm)
۸۰۶	SBA-1۵	۶٫۲
	۰٫۹۸	
	$[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$	
۴۶۱	۰٫۵۶	۴٫۶

۲.۴ بررسی متغیرهای تأثیرگذار بر جذب یونهای سزیم

در یک سیستم ناپیوسته میزان جذب یونهای فلزی در محلول‌های آبی به متغیرهای فرایندی مانند pH، زمان تماس، غلظت محلول اولیه و ... بستگی دارد. در همین راستا رفتار جذبی یون سزیم در شرایط مختلف عملیاتی با استفاده از نانوکامپوزیت $[(SBA-15)-[KCu(Fe(CN)_6)]]$ مورد بررسی و پارامترهای مذکور مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۱.۲.۴ اثر pH محلول اولیه

pH عامل مهمی در فرایندهای جذب سطحی می‌باشد زیرا بر برهم‌کنش‌های بین جاذب و جذب‌شونده اثرگذار است. با تغییر pH اولیه محلول، اثر این پارامتر بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود با افزایش pH تا حوالی ۱۰، جذب یونهای سزیم افزایش می‌یابد. علت آن می‌تواند افزایش بار منفی سطح جاذب باشد که به نوبه خود باعث ایجاد برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی در سطح جاذب شده و نتیجه آن افزایش جذب یونهای فلزی سزیم با بار مثبت

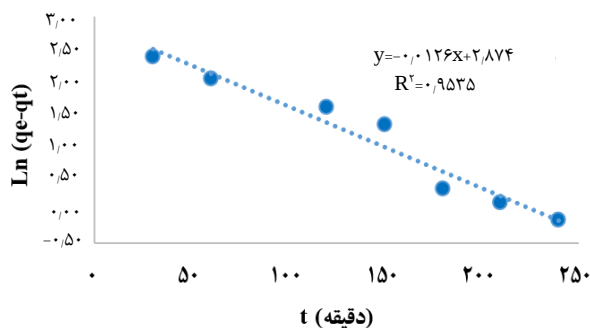


q_e (mgg^{-1})، ظرفیت جذب تعادلی جاذب و q_t (mgg^{-1}) ظرفیت جذب در زمان t می‌باشند. k_1 ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$) ثابت سرعت می‌باشد که از عرض از مبدا نمودار $\frac{t}{q_t}$ در مقابل t به دست می‌آید.

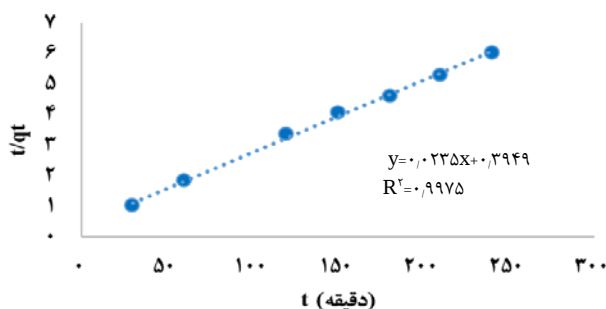
برای به دست آوردن ثابت‌های این مدل‌های ریاضی، نمودار خطی این معادله‌ها در شکل ۷ (مدل شبه مرتبه اول) و در شکل ۸ (مدل شبه مرتبه دوم) نشان داده شده است که از روی شیب و عرض از مبدا آن‌ها، ثابت‌ها محاسبه و در جدول ۴ درج شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار R^2 (ضریب همبستگی) به عنوان معیار برازش داده‌های جذب با مدل‌ها، مطالعه شد. مقدار ضریب همبستگی برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بالاتر بوده و داده‌ها به خوبی با این مدل برازش شده‌اند.

جدول ۴. پارامترهای سینتیکی به دست آمده با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب یون‌های سزیم توسط نانوکامپوزیت $[(\text{SBA}-15)-[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$

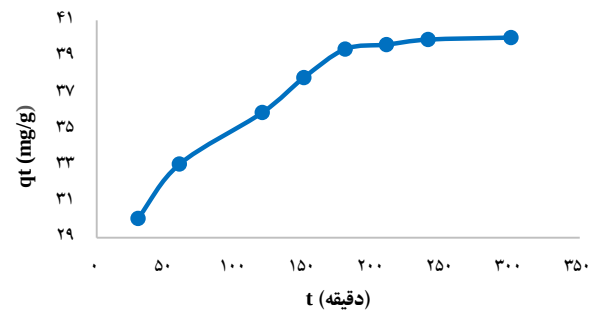
مدل	k_1	q_e^{calc}	q_e^{exp}	R^2
شبه مرتبه اول	۰/۰۱۲	۱۷/۷	۴۰/۸	۰/۹۵۳۵
شبه مرتبه دوم	۰/۰۰۱۴	۴۲/۶	۴۰/۸	۰/۹۹۷۵



شکل ۷. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب یون‌های سزیم توسط نانوکامپوزیت $[(\text{SBA}-15)-[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$



شکل ۸. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب یون‌های سزیم توسط نانوکامپوزیت $[(\text{SBA}-15)-[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$



شکل ۶. اثر زمان تماس بر میزان جذب یون سزیم توسط نانوکامپوزیت $[(\text{SBA}-15)-[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$. غلظت اولیه محلول، 800 mg/L ، دما، 25°C و $\text{pH} = 10$ و 0.05 g دز جاذب.

۱.۲.۲.۴ سینتیک جذب

مطالعه سینتیک جذب سطحی، اطلاعاتی درباره مسیر واکنش و مکانیسم واکنش‌های جذب سطحی و همچنین سرعت جذب در اختیار ما قرار می‌دهد [۳۳، ۳۴]. جذب و واجذب سطحی فرایندهایی وابسته به زمان هستند. به منظور طراحی و ارزیابی سیستم جذب سطحی، آگاهی از سرعت جذب و سرعت واجذب مورد نیاز است. برای توجیه مکانیسم برخی از فرایندهای جذب سطحی در حذف آلاینده‌ها از محیط، مدل‌های سینتیکی متعددی ارائه شده است. برای این منظور در این تحقیق دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد استفاده قرار گرفته است.

معادله سرعت شبه مرتبه اول: اولین معادله سرعت برای جذب سطحی در سیستم جامد-مایع براساس ظرفیت جذب جاذب در سال ۱۸۹۸ توسط لاگرگرن به صورت معادله (۳) ارائه شد [۳۳، ۳۴]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

q_e (mgg^{-1})، ظرفیت جذب تعادلی جاذب و q_t (mgg^{-1}) ظرفیت جذب در زمان t می‌باشند. k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت می‌باشد که از شیب نمودار $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t به دست می‌آید.

معادله سرعت شبه مرتبه دوم: این معادله سرعت در سال ۱۹۸۴ توسط بلانچارد به صورت تجربی برای فرایند تبادل یون ارائه شد [۳۵]. سپس این معادله توسط هو و مک کی برای فرایند جذب سطحی به کار برده شد [۳۶]. معادله سرعت شبه مرتبه دوم به صورت معادله (۴) بیان می‌شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$



ایزوترم لانگمویر: در این مدل تجربی، فرض بر جذب سطحی تک‌لایه‌ای است به طوری که هیچ تعامل جانبی و ممانعت فضایی بین یون‌های جذب شده حتی در مکان‌های مجاور هم وجود ندارد. انتالپی و انرژی فعال‌سازی جذب سطحی برای هر یون ثابت است و هر جایگاه خالی می‌تواند تنها یک یون را در خود جا دهد. این ایزوترم نشان می‌دهد که مقدار ماده جذب شده با افزایش غلظت آن تا جایی که سطح نانو ذره اشباع می‌شود افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر تا زمانی که محل‌های در دسترس موجودند جذب سطحی با افزایش غلظت ماده جذب شونده، افزایش پیدا می‌کند اما زمانی که این مکان‌ها اشغال شدند، افزایش بیش‌تر غلظت موجب افزایش مقدار جذب بر روی جاذب نمی‌گردد.

عبارت خطی هم‌دمای مدل لانگمویر چنین نشان داده می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

q_e (mgg^{-1})، ظرفیت جذب تعادلی جاذب برای جذب یون‌های سزیم و C_e (mgL^{-1}) غلظت تعادلی یون‌های سزیم در محلول می‌باشد. q_m ، ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب و b ، ثابت جذب لانگمویر می‌باشد و به انرژی جذب مربوط می‌باشد. مقادیر q_m و b به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e به دست می‌آیند.

ایزوترم فروندلیچ: این مدل تجربی برای مدل‌سازی جذب چند لایه‌ای بر روی سطوح ناهمگن یا سطوحی با جایگاه‌های فعال متفاوت از نظر واکنش و میل ترکیبی با جذب‌شونده به کار گرفته شده است. این مدل نشان می‌دهد که جایگاه‌های جذب به طور نمایی نسبت به قدرت پیوند (گرمای جذب) توزیع می‌شود و فرض می‌شود که ابتدا جایگاه‌های قوی‌تر پر می‌شوند و قدرت پیوند با افزایش اشغال جایگاه‌ها، کاهش می‌یابد. از این رو این مدل می‌تواند برای جذب‌های چند لایه به کار رود. عبارت خطی هم‌دمای مدل فروندلیچ چنین نشان داده می‌شود:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

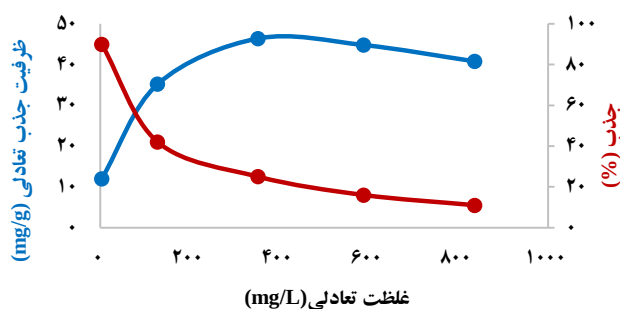
q_e (mgg^{-1})، ظرفیت جذب تعادلی جاذب برای جذب یون‌های سزیم و C_e (mgL^{-1}) غلظت تعادلی یون‌های سزیم در محلول می‌باشد. K_f ، ظرفیت جذب جاذب و n ، شدت جذب را نشان

۳.۲.۴ اثر غلظت محلول اولیه

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه محلول در جذب یون‌های سزیم به وسیله نانوکامپوزیت $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]\text{-SBA-15}$ ، آزمایشات جذب در گستره غلظت ۵۰-۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر در pH برابر ۱۰، مدت زمان ۳/۵ ساعت و دمای محیط انجام شده است. در شکل ۹ نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب برحسب غلظت تعادلی رسم شده است. با استفاده از این نمودارها می‌توان بیشینه ظرفیت جذب جاذب را به دست آورد. هم‌چنان که مشاهده می‌شود مقدار سزیم جذب شده توسط نانوکامپوزیت، با افزایش غلظت اولیه یون‌های سزیم افزایش می‌یابد و جذب سزیم در غلظت تعادلی (mgL^{-1}) ۳۵۲ به بیشینه مقدار خود یعنی (mgg^{-1}) ۴۶/۸ می‌رسد. درصد جذب سزیم با افزایش غلظت سزیم کاهش می‌یابد. علت آن به ثابت بودن تعداد جایگاه‌های جذب فعال بر روی سطح جاذب و اشباع شدن جاذب ارتباط دارد.

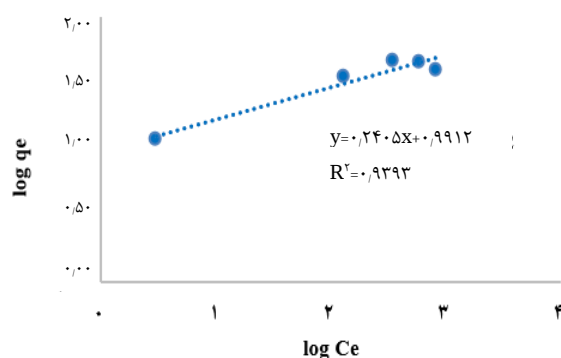
۱.۳.۲.۴ هم‌دمای جذب

داده‌های تعادلی جذب به دست آمده از آزمایشات، می‌تواند با انواع مختلفی از مدل‌های آماری هم‌دما برازش شوند. این مدل‌ها از ملزومات اساسی برای طراحی سیستم‌های جذب سطحی و برهم‌کنش‌های بین جاذب و جذب‌شونده هستند که معمولاً برای توصیف چگونگی توزیع ماده حل شده بین فاز آبی و جامد در غلظت‌های تعادلی مختلف به کار می‌روند. با برازش داده‌های تجربی با مدل‌های ریاضی سینتیک و هم‌دمای جذب، اطلاعات لازم در مورد قابلیت جذب جاذب (ظرفیت و زمان جذب) با استفاده از ثابت‌های استخراج شده از این مدل‌ها به دست می‌آید. در این تحقیق از هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین [۳۷، ۳۴، ۳۳] جهت پیش‌بینی الگوی جذب استفاده شده است.

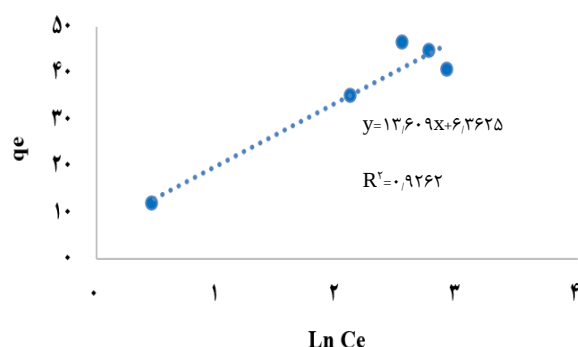


شکل ۹. نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب یون‌های سزیم توسط نانوکامپوزیت $[\text{KCu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]\text{-SBA-15}$.





شکل ۱۱. نمودار خطی همدمای فروندلیچ برای جذب یون‌های سزیم توسط نانوکامپوزیت $[KCu(Fe(CN)_6)]-(SBA-15)$.



شکل ۱۲. نمودار خطی همدمای تمکین برای جذب یون‌های سزیم توسط نانوکامپوزیت $[KCu(Fe(CN)_6)]-(SBA-15)$.

جدول ۵. ثابت‌های همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب یون‌های سزیم توسط نانوکامپوزیت $[KCu(Fe(CN)_6)]-(SBA-15)$

مدل	پارامترهای مدل (واحد)	R^2
لانگمویر	$q_m = 42.10 \text{ (mg/g)}$ $b = 0.81 \text{ (L/mg)}$	۰.۹۹۱۹
فروندلیچ	$K_f = 9.80 \text{ (L/g)}$ $n = 4.16$	۰.۹۳۹۳
تمکین	$K_T = 1.6 \text{ (L/mg)}$ $b = 3.8 \text{ (J/mol)}$	۰.۹۲۶۲

جدول ۶. مقایسه نسبی ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در جذب سزیم

جاذب	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	مرجع
CoFC@silica-py	۱۷.۲۸	[۳۸]
M-PTH/SBA-۱۵	۶۸.۷۱	[۳۹]
PB-Fe ₃ O ₄	۱۶.۲	[۴۰]
PB/Fe ₃ O ₄	۴۰.۷۷	[۴۱]
FC-Cu-FDA-SAMMS	۲۱.۷	[۴۲]
KCuHex-SBA-۱۵	۱۷۲.۴۱	[۳۰]
$[KCu(Fe(CN)_6)]-(SBA-15)$	۴۶.۴	-

می‌دهند. n و K_f به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به دست می‌آیند.

ایزوترم تمکین: در این مدل تجربی جذب به صورت چند لایه و برهم‌کنش‌های ممکن بین جاذب و جذب‌شونده در نظر گرفته می‌شود و فرض می‌شود که با افزایش اشغال جایگاه‌ها، جذب (گرمای جذب) به صورت لگاریتمی کاهش می‌یابد. مطالعات نشان می‌دهد که توانایی ایزوترم تمکین در پیش‌بینی فرایند جذب با افزایش غلظت ترکیبات در محلول، کاهش می‌یابد.

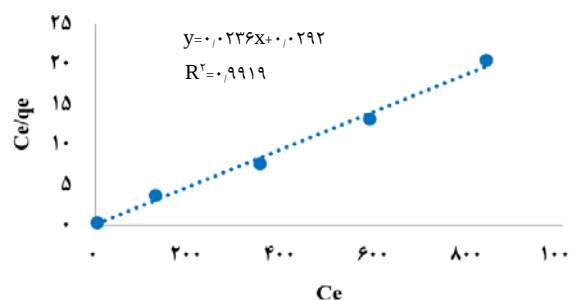
عبارت خطی همدمای مدل تمکین چنین نشان داده می‌شود:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (V)$$

q_e (mgg⁻¹) ظرفیت جذب تعادلی جاذب برای جذب یون‌های سزیم و C_e (mgL⁻¹) غلظت تعادلی یون‌های سزیم در محلول می‌باشند. K_T (Lmol⁻¹) ظرفیت جذب جاذب، b (Jmol⁻¹) ثابت تعادلی جذب، R (۸.۳۱۴ J mol⁻¹K⁻¹) ثابت جهانی گازها و T (K) دما. b و K_T به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار q_e در مقابل $\ln C_e$ به دست می‌آیند.

برای به دست آوردن ثابت‌های این مدل‌های ریاضی، نمودار خطی این معادله‌ها در شکل ۱۰ (مدل لانگمویر)، در شکل ۱۱ (مدل فروندلیچ) و در شکل ۱۲ (مدل تمکین) نشان داده شده است که از روی شیب و عرض از مبدأ آن‌ها، ثابت‌ها محاسبه و در جدول ۵ درج شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار R^2 (ضریب همبستگی) به عنوان معیار برازش داده‌های جذب با مدل‌ها در محدوده غلظتی مطالعه شده برای مدل لانگمویر بیش‌ترین مقدار را دارد که نشان‌دهنده این است که این مدل مطابقت خوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

جدول ۶ مقایسه نسبی ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در جذب سزیم مربوط به تحقیق حاضر و دیگر تحقیقات را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰. نمودار خطی همدمای لانگمویر برای جذب یون‌های سزیم توسط نانوکامپوزیت $[KCu(Fe(CN)_6)]-(SBA-15)$.



۵. نتیجه گیری

در این تحقیق یک نانوکامپوزیت جدید برای جذب سزیم از محلول‌های آبی سنتز و توسط آنالیزهای BET، FESEM، XRD، FT-IR، شناسایی شد. آنالیزهای انجام شده نشان دادند که مزوحفره SBA-۱۵ با ساختار کروی با موفقیت سنتز شده و عامل تعویض یونی $[KCu(Fe(CN)_6)]$ بر سطوح آن بارگذاری شده است. هم‌چنین مشخص شد پارامترهای غلظت اولیه محلول، زمان تماس و pH نقش به سزایی در جذب سزیم توسط نانوکامپوزیت $[KCu(Fe(CN)_6)]$ -SBA-۱۵ دارند. مدل هم‌دمای لانگمویر تطابق خوبی با داده‌های جذب داشت که نشان‌دهنده توزیع همگن جایگاه‌های فعال بر روی سطوح نانوکامپوزیت بود. بیشینه ظرفیت جذب تعادلی برای این نانوکامپوزیت (46.4 mgg^{-1}) به دست آمد. هم‌چنین رفتار سینتیکی جذب سزیم به خوبی با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت داشت. از آنجایی که جاذب ساخته شده از دسته مواد سیلیسی زیست سازگار بوده و از کارایی جذبی مناسبی برخوردار است لذا به منظور مطالعات آتی در حذف سزیم توصیه می‌شود.

مراجع

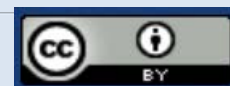
- Y. Namiki, et al., *Inorganicorganic magnetic nanocomposites for use in preventive medicine: A rapid and reliable elimination system for cesium*, *J. Pharmaceutical Research*, **29**(5), 1404 (2012).
- M. Abtahi, et al., *Removal of cesium through adsorption from aqueous solutions: a systematic review*, *J. Advances in Environmental Health Research*, **6**(2), 96 (2018).
- G.R. Chen, et al., *Prussian blue (PB) granules for cesium (Cs) removal from drinking water*, *J. Separation and Purification Technology*, **143**, 146 (2015).
- Y. Okamura, et al., *Cesium removal in freshwater using potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fibers*, *J. Radiation Physics and Chemistry*, **94**(1), 119 (2014).
- J. Jang, D.S. Lee, *Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue/graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system*, *J. Bioresource Technology*, **218**, 294 (2016).
- K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, *Bacterial biosorbents and biosorption*, *J. Biotechnology Advances*, **26**(3), 266 (2008).
- J.A.S. Costa, et al., *Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review*, *J. Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, 105259 (2021).
- Sh. Y, et al, *Recent advances of SBA-15-based composites as the heterogeneous catalysts in water decontamination: A mini-review*, *J. Journal of Environmental Management*, **254**, 109787 (2020).
- E. Vunain, A.K. Mishra, B.B. Mamba, *Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy metal ions: A Review*, *J. International Journal of Biological Macromolecules*, **86**, 570 (2016).
- S. Santos, et al., *Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules*, *J. Microporous and Mesoporous Materials*, **180**, 284 (2013).
- R. Narayan, *Mesoporous silica nanoparticles: a comprehensive review on synthesis and recent advances*, *J. Pharmaceutics*, **10**, 118 (2018).
- X. Liu, et al, *Synthesis of large pore-diameter SBA-15 mesostructured spherical silica and its application in ultra-high-performance liquid chromatography*, *J. Journal of Chromatography A*, **1216**, 7767 (2009).
- T. Yasmin, K. Muller, *Synthesis and characterization of surface modified SBA-15 silica materials and their application in chromatography*, *J. Journal of Chromatography A*, **1218**, 6464 (2011).
- M. Wang, et al, *Study on adsorption mechanism of silicate adsorbents with different morphologies and pore structures towards formaldehyde in water*, *J. Colloids and Surfaces A*, **599**, 124887 (2020).
- P.H.K. Charan, G.R. Rao, *Textural and morphological studies of transition metal doped SBA-15 by co-condensation method*, *J. Journal of Chemical Sciences*, **127**(5), 909 (2015).
- M. Laraia, L.V. Velzen, *Radioactive contamination and other environmental impacts of waste from nuclear and conventional power plants, medical and other industrial sources*, (*Woodhead Publishing Series in Energy*), 35-56 (2015).
- Y.J. Gwon, et al., *Prussian blue decoration on polyacrylonitrile nanofibers using polydopamine for effective Cs ion removal*, *J. Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59**(11), 4872 (2020).
- A.M.S. El-Din, T. Monir, M.A. Sayed, *Nano-sized Prussian blue immobilized costless agro-industrial waste for the removal of cesium-137 ions*, *J. Environmental Science and Pollution Research*, **26**(25), 25550 (2019).
- H.M. Yang, et al., *Hollow flower-like titanium ferrocyanide structure for the highly efficient removal of radioactive cesium from water*, *J. Chemical Engineering Journal*, **392**, 123713 (2020).
- J. Wang, Sh. Zhuang, Y. Liu, *Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal*, *J. Coordination Chemistry Reviews*, **374**, 430 (2018).
- E. Calabrese, *Improving the scientific foundations for estimating health risks from the Fukushima incident*, *J. PANS*, **108**(49), 19447 (2011).



32. Z.A. Allothman, A Review: *Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials*, *J. Materials*, **5**, 2874 (2012).
33. K.D. Kowanga, et al., Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using defatted *Moringa oleifera* seed powder, *J. Journal of Phytopharmacology*, **5**(2), 71 (2016).
34. U.A. Edet, A.O. Ifelebuegu, Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Phosphates from Model Wastewater Using Recycled Brick Waste, *J. Processes*, **8**, 665 (2020).
35. G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *J. Water Research*, **18**, 1501 (1984).
36. Y.S. Ho, G. Mckey, Pseudo-second order model for sorption processes, *J. Process Biochemistry*, **34**, 451 (1998).
37. J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *J. Chemosphere*, **258**, 127279 (2020).
38. C. Delchet, et al, Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials, *J. RSC Advances*, **2**, 5707 (2012).
39. H. Zhang, et al, Sorption behavior of cesium from aqueous solution on magnetic hexacyanoferrate materials, *J. Nuclear Engineering and Design*, **275**, 322 (2014).
40. T. Sasaki, Sh.Tanaka, Magnetic separation of cesium ion using Prussian blue modified magnetite, *J. Chemistry Letters*, **41**, 32 (2012).
41. C. Loos-Neskovic, et al, Zinc and nickel ferrocyanides: preparation, Composition and Structure, **31**, 1133 (1984).
42. T. Sangvanich, et al, Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica, *J. Journal of Hazardous Materials*, **182**, 225 (2010).
43. H. Aghayan, et al, Studies on the adsorption behavior of uranium onto a synthesized hybrid material based on the spherical SBA-15 and tin tungstomolybdophosphate, *J. Journal of Nuclear Science and Technology*, **40**, 72 (2019), (In Persian).
22. H. Fakhri, A.R. Mahjoub, H. Aghayan, Effective adsorption of Co^{2+} and Sr^{2+} ions by 10-tungsten-2-molybdophosphoric acid supported amine modified magnetic SBA-15, *J. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (2019), doi.org/10.1007/s10967-019-06595-6.
23. H. Aghayan, A.R. Khanchi, A.R. Mahjoub, Synthesis and characterization of cesium molybdo vanado phosphate immobilized on platelet SBA-15: An efficient inorganic composite ion-exchanger for gadolinium ion sorption, *J. Applied Surface Science*, **274**, 7 (2013).
24. H. Aghayan, et al, Tungsten substituted molybdophosphoric acid loaded on various types of mesoporous silica SBA-15 for application of thorium ion adsorption, *J. Journal of Nuclear Materials* (2017), doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.09.009.
25. R. Saberi, et al, Adsorption characteristic of ^{137}Cs from aqueous solution using PAN- based sodium titanosilicate composite, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **284**(2), 461 (2010).
26. R.R. Sheha, Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solution, *J. Colloid and Interface Science*, **388** (1), 21 (2012).
27. G. Naidu, et al., Rubidium extraction using an organic polymer encapsulated potassium copper hexacyanoferrate sorbent, *J. Chemical Engineering Journal*, **306**, 31 (2016).
28. A. Nilchi, et al., Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate- PAN composite ion exchanger from aqueous solution, *J. Chemical Engineering Journal*, **172** (1), 572 (2011).
29. S. Vashina, et al., Zinc hexacyanoferrate loaded mesoporous MCM-41 as a new adsorbent for cesium: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Desalination and Water Treatment*, **55**, 1220 (2015).
30. S. Mohammadi, H. Faghihian, Elimination of Cs^+ from aquatic systems by an adsorbent prepared by immobilization of potassium copper hexacyanoferrate on the SBA-15 surface: kinetic, thermodynamic, and isotherm studies, *J. Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 12055 (2019).
31. C.L. Neskovic, et al, Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium, *J. Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 1817 (2004).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

شبیم امین، سیدابوالحسن علوی، حسن یوسف نیا، حسن آقاییان (۱۴۰۱)، اصلاح لایه به لایه سطح مزوحفره سیلیکای SBA-15 به وسیله ترکیب پتاسیم مس هگزاسیانوفرات و بررسی رفتار جذب سزیم توسط آن، ۱۹-۲۹

DOI: 10.24200/nst.2022.1443

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1443.html