



## Silica monolith with mesopore structure: synthesize, characterization and application for cadmium removal from wastewater

H. Sharififard<sup>1\*</sup>, R. Hayati<sup>2</sup>, S. Hayati<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chemical Engineering Department, Yasouj University, Yasouj, I.R. Iran

<sup>2</sup> Materials Engineering Department, Yasouj University, Yasouj, I.R. Iran

**ABSTRACT:** One of the most important issues in today's world is the pollution of water with toxic and dangerous metals. Cadmium is one of the toxic metals that enter the surface and groundwater through various industrial wastewaters. In this paper, polyethylene oxide-based silica monolith was synthesized with a uniform porous structure and was used to remove cadmium ions from the aqueous medium. The chemical and physical properties of silica monolith were characterized by SEM, BET, and FTIR techniques. The results of BET and SEM analysis showed that the monolith has a mesopore structure with a specific surface area of 543 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. The synthesized silica monolith was used as an adsorbent for cadmium removal in a batch adsorption process and the effects of operating parameters including pH, adsorbent concentration, cadmium initial concentration, and contact time were investigated. The Central Composite Design method was used to optimize the effects of operating parameters. The results of the experimental design showed the importance of pH and adsorbent concentration parameters. The analysis of equilibrium data indicated that the maximum adsorption capacity of the monolith for cadmium is 153 mg g<sup>-1</sup>. The kinetic data were analyzed with various models and results indicated the importance of chemical adsorption. The results of regeneration and reuse of monolith as an adsorbent showed that the synthesized monolith has a high ability to adsorb heavy metal ions from an aqueous solution and can be an option for water treatment at industrial scale.

### Review History:

Received: Aug. 02, 2019

Revised: Oct. 06, 2019

Accepted: Nov. 13, 2019

Available Online: Nov. 13, 2019

### Keywords:

Silica Monolith

Mesopores

Cadmium

Adsorption

Optimization

### 1. Introduction

One of the most important issues in today's world is environmental pollution with toxic and hazardous metals [1-3]. One of the most common heavy metals is cadmium, which is widely used through the combustion of fossil fuels, the production of cement, color, and batteries, and electroplating. It enters the environment through the effluents of these industries. The presence of cadmium in water, even at very low concentrations, is extremely harmful to the environment, humans, and even aquatic life [4]. The maximum permitted cadmium concentration in drinking water is 0.003 mg/L [5]. Studies in recent years have shown that adsorption is a cost-effective and high-efficiency method for the separation of heavy metals from wastewater [6]. The adsorbent is one of the important factors in the performance of the adsorption process. The adsorbent should have a high specific surface area, high porosity, suitable functional groups, and high mechanical and chemical strength. Silica or SBA-15 is one of the materials that has received much attention today due to its high strength properties and good porosity. SBA-15 is a porous material with a mesoporous structure [7-11]. However, most of the silica mesopore materials are synthesized in the form of powder, which their structural and porosity properties are usually reduced during the process

due to their adhesion and agglomeration, and this problem is particularly severe when used in industrial applications. A review of the current research indicates that little research has been done on the synthesis of monolithic silica mesopores so far, its application as a cadmium adsorbent from the aquatic environment has not been reported. Therefore, in this research work, silica monoliths were synthesized and the effect of process parameters on the efficiency of the cadmium adsorption process was investigated and then the kinetics and equilibrium of adsorption were investigated.

### 2. Methodology

Silica monoliths were synthesized from polyethylene oxide according to the method presented in Sachse et al. paper [12]. To characterize the morphology, porosity structure, and surface chemistry of synthesized monolith, FTIR, SEM, and BET were used. Also, the pHZPC value was determined [6]. To optimize the adsorption of cadmium with silica monolith, central composite design (CCD) was used and the effects of solution pH, adsorbent concentration (g L<sup>-1</sup>), and cadmium initial concentration (mg L<sup>-1</sup>) was investigated. According to the CCD method, 20 experiments were performed and the removal percentage was selected as a response for analyzing data. Also kinetic and equilibrium experiments

\*Corresponding author's email: h.sharififard@yu.ac.ir



were performed and analyzed with different kinetic methods and isotherms. The regeneration experiments were performed with 0.1 M EDTA solution at five cycles.

### 3. Discussion and Results

The results of SEM and BET analysis showed that the synthesized monolith has a mesoporous structure with a surface area of  $540 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . The value of  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  was 4.19. The results of the FTIR analysis confirmed the existence of Si-OH and Si-O-Si bonds. Results of ANOVA showed that pH and adsorbent concentration parameters had the most influence on cadmium removal with silica monolith. Also, the interaction between pH-adsorbent concentration and cadmium concentration-adsorbent had a significant effect on the cadmium separation process. Results showed that the cadmium adsorption increased with increasing pH. At  $\text{pH} < 4.19$ , the silica monolith surface has a positive charge and its surface charge is negative at  $\text{pH} > 4.19$ . Also, the cadmium ions present in the solution as  $\text{Cd}^{2+}$ . Therefore, at  $\text{pH} < 4.19$  due to electrostatic repulsion, the cadmium adsorption is low. Then with increasing pH and increasing the negative charge of the monolith surface, the amount of cadmium adsorbed increased. The optimum condition for cadmium adsorption is  $\text{pH}=5.99$ , adsorbent concentration:  $1.39 \text{ g L}^{-1}$ , and initial concentration= $84.34 \text{ mg L}^{-1}$ .

Fig. 1(a) presents the kinetics data with different kinetics models. Results show that the pseudo-second-order model has very good agreement with the experimental data. Fig. 1(b) presents the equilibrium isotherms for the cadmium adsorption with silica monolith. Data shows the endothermic nature of cadmium adsorption process. The analysis of data with various isotherms indicates that the Langmuir model fits better with the data. These results indicate the predominance of chemical adsorption. The maximum adsorption capacity of silica for cadmium was  $153 \text{ mg g}^{-1}$  which is comparable with other adsorbents reported in papers [13-16]. The results of regeneration tests showed that the cadmium removal percentage has decreased from 100 to 73.5% after 5 cycles.

### 4. Conclusions

Silica monolith was synthesized and used to separate cadmium from an aqueous solution. The results of the characterization analyzes showed that the synthesized monolith has a uniform mesoporous structure. The results of the experimental design showed that pH and adsorbent concentration are important parameters. Kinetics and equilibrium analysis of the adsorption process showed that the predominant mechanism is chemical adsorption. By analyzing the equilibrium data at different temperatures, the maximum adsorption capacity of monosil for cadmium was  $153 \text{ mg cadmium per g of monosil}$ . It was also found

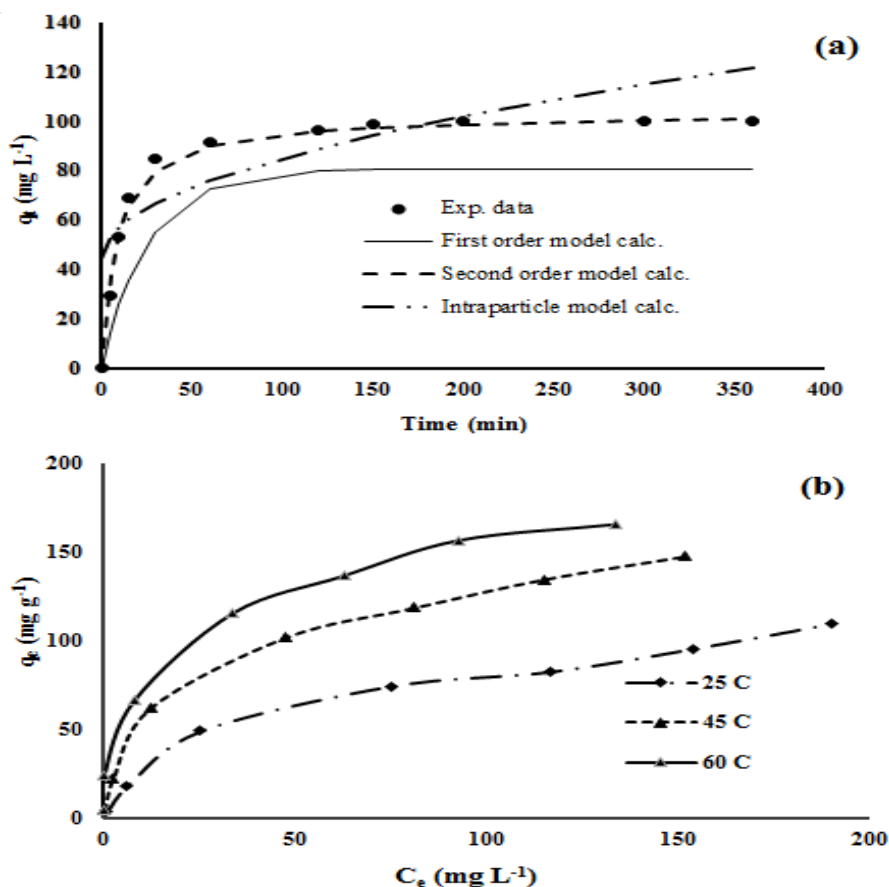


Fig. 1. (a): Kinetics data, (b): Equilibrium data

that the the adsorption process of cadmium with monosil is endothermic.

## References

- [1] Hogan, M.C., "Heavy metal: encyclopedia of earth", National Council for Science and the Environment, Washington, 2010.
- [2] Adriano D.C., "Trace elements in the terrestrial environment", Springer-Verlag, New York 1986.
- [3] Appenroth K.J., "Definition of Heavy Metals and Their Role in Biological Systems", Soil Heavy Metals, Vol. 19, pp. 19-29, 2010.
- [4] Zaini M.A.A., Okayama R., Machida M., "Adsorption of Aqueous Metal Ions on Cattle- manure- compost Based Activated Carbons", Journal of Hazardous Materials, Vol. 170, pp. 1119–1124, 2009.
- [5] World Health Organization, "Guidelines for drinking water quality: recommendations", World Health Organization, Geneva, 2008.
- [6] Hashemi Z., Sharififard H., Lashanizadegan A., "Grape stalks biomass as raw material for activated carbon production: synthesis, characterization and adsorption ability", Materials Research Express., Vol. 5, pp. 055603, 2018.
- [7] D'Amore A., "Special topics on materials science and technology –The Italian panorama", CRC Press, Leiden, 2009.
- [8] Dasgupta S., Nanoti A., Gupta P., Jena D., Goswami A.N., Garg M.O., "Carbon Di-Oxide Removal with Mesoporous Adsorbents in a Single Column Pressure Swing Adsorber", Separation Science and Technology, Vol. 44(16), pp. 3973-3983, 2009.
- [9] Yan X., Zhang L., Zhang Y., Yang G., Yan Z., "Amine-Modified SBA-15: Effect of Pore Structure on the Performance for CO<sub>2</sub> Capture", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 50(6), pp. 3220-3226, 2011.
- [10] Olea A., Sanz-Perez E.S., Arencibi, R., Sanz R., Calleja G., "Amino-functionalized pore-expanded SBA-15 for CO<sub>2</sub> adsorption", Adsorption, Vol. 19, pp. 589-600, 2013.
- [11] Gargiulo N., Peluso A., Aprea P., Pepe F., Caputo D., "CO<sub>2</sub> Adsorption on Polyethylene mine Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica: Isotherms and Modeling", The Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 59(3), pp. 896-902, 2014.
- [12] Sachse A., Galarneau A., Fajula F., Di Renzo F., Creux F., Coq B., "Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as continuous flow catalytic reactors", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 140, pp. 58-68, 2011
- [13] Aghababaei A., Ncibi M.C., Sillanpaa M., "Optimization Removal of Oxytetracycline and Cadmium from Contaminated Waters Using Chemically Activated and Pyrolyzed Biochars from Forest and Wood- processing Residues", Bioresource Technology, Vol. 239, pp. 28-36, 2017.
- [14] Fosso-Kankeu E., Mittal H., Waanders F., Sinha Ray S., "Thermodynamic Properties and Adsorption Behaviour of Hydrogel Nanocomposites for Cadmium Removal from Mine Effluents", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 48, pp. 151-161, 2017.
- [15] Bhanjana G., Dilbaghi N., Singhal N.K., Kim K.H., Kumar S., "Copper Oxide Nanoblades as Novel Adsorbent Material for Cadmium Removal", Ceramic International, Vol. 43(8), pp. 6075-6081, 2017.
- [16] Roushani M., Saedi Z., Baghelani Y.M., "Removal of cadmium ions from aqueous solutions using TMU-16-NH<sub>2</sub> metal organic framework", Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, Vol. 7, pp. 89-96, 2017.

### HOW TO CITE THIS ARTICLE:

H. Sharififard, R. Hayati, S. Hayati, *Silica monolith with mesopore structure: synthesize, characterization and application for cadmium removal from wastewater*, Amirkabir J. Civil Eng., 53(4) (2021): 301-304.

DOI: [10.22060/ceej.2019.16869.6380](https://doi.org/10.22060/ceej.2019.16869.6380)







## سیلیکا مونولیت با ساختار مزوحفره: سنتز، شناسایی و کاربرد آن برای حذف کادمیم از فاضلاب

حکیمه شریفی فرد<sup>۱\*</sup>، راضیه حیاتی<sup>۲</sup>، سولماز حیاتی<sup>۱</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

۲- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۱۱

بازنگری: ۱۳۹۸/۰۷/۱۴

پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۲۲

ارائه آنلاین: ۱۳۹۸/۰۹/۰۶

### کلمات کلیدی:

سیلیکامونولیت

مزوحفره

کادمیم

جذب سطحی

بهینه سازی

**خلاصه:** یکی از مهم‌ترین مسائل دنیای امروز، آلودگی آب در اثر فلزات سمی و خطرناک می باشد. از جمله فلزات سمی که از طریق صنایع مختلف وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می شود، کادمیم است. در این مقاله، سیلیکا مونولیت بر پایه پلی اتیلن اکساید، با ساختار تخلخلی یکنواخت سنتز شد و برای حذف یون‌های کادمیم از محیط آبی استفاده شد. خواص شیمیایی و فیزیکی سیلیکا مونولیت با تکنیک‌های BET، SEM، FTIR و شناسایی شد. نتایج آنالیزهای BET و SEM نشان داد که مونولیت دارای ساختار مزوحفره می باشد و مساحت سطح ویژه ۵۴۳ مترمربع بر گرم است. سیلیکا مونولیت سنتز شده به عنوان جاذب برای حذف کادمیم در یک فرآیند جذب سطحی ناپیوسته استفاده شد و اثر پارامترهای عملیاتی از جمله pH، غلظت اولیه فلز، میزان جاذب، و زمان تماس بررسی شد. از روش طراحی آزمایش مرکب مرکزی به منظور بهینه سازی اثر پارامترهای عملیاتی استفاده شد. نتایج طراحی آزمایش نشان از اهمیت پارامتر pH و مقدار جاذب داشتند. تحلیل داده های تعادلی نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب مونولیت سنتز شده برابر با ۱۵۳ میلی گرم کادمیم بر گرم مونولیت می باشد. داده های سینتیکی با مدل های مختلف آنالیز شدند و نتایج حاصل نشان از اهمیت جذب شیمیایی دارند. نتایج احیاء جاذب و استفاده مجدد از آن به عنوان جاذب نشان داد که مونولیت سنتز شده توانایی بالای برای جذب یونهای فلزی سنگین از یک محلول آبی دارد و می تواند به عنوان یک گزینه مناسب برای تصفیه آب در ابعاد صنعتی باشد.

### ۱- مقدمه

کشاورزی و پساب معان از دو جنبه اهمیت دارد: کاهش یا خنثی کردن اثرات سمی آنها؛ احیا و بازیافت فلزات که با کاهش تدریجی منابع معدنی امری ضروری است. اکثر فلزات سنگین شامل جیوه، آرسنیک، نیکل، سرب، و کادمیم فلزات سمی هستند و برخی دیگر از جمله وانادیم، تنگستن، آهن، مس و منگنز تحت شرایطی و برای برخی میکروارگانیسمهای خاص و انسان مناسب می‌باشند [۱-۳]. یکی از رایج ترین فلزات سنگین، کادمیم است که از طریق احتراق سوخت‌های فسیلی، تولید فلزات مختلف (روی، آهن و فولاد)، تولید سیمان، آبکاری، تولید باتریها، و رنگ دانه‌ها کاربرد فراوان دارد و از طریق پساب این صنایع وارد محیط زیست می شود. حضور کادمیم

یکی از مهم‌ترین مسائل دنیای امروز، آلودگی محیط زیست در اثر فلزات سمی و خطرناک می باشد. استخراج فلزات از معادن و کاربرد گسترده فلزات سنگین در صنایع باعث شده‌است که غلظت این فلزات در آب، فاضلاب، هوا و خاک از مقادیر غلظت آنها در پوسته زمین بیشتر باشد. مکانیزم اثر سمیت فلزات سنگین ناشی از تمایل شدید کاتیونهای این فلزات به گوگرد و در نتیجه مختل کردن فعالیت آنزیم‌های حیاتی در موجودات زنده می باشد. بنابراین حذف فلزات سنگین از محیط آبی مانند پسابهای صنعتی، زهاب

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: Hakimeh.sharifi@gmail.com



کار تحقیقاتی مزوحفره سیلیکا به شکل مونولیت سنتز شد و برای حذف کادمیم از محیط آبی استفاده شد. مروری بر کارهای انجام شده در این زمینه نشان می دهد تاکنون تحقیقات کمی در زمینه سنتز مزوحفره سیلیکا به صورت مونولیت انجام شده است و تاکنون کاربرد آن به عنوان جاذب کادمیم از محیط آبی گزارش نشده است. لذا در این کار پژوهشی، مونولیت سیلیکا سنتز شد و اثر پارامترهای فرآیندی بر بازدهی فرآیند جذب سطحی کادمیم از محیط آبی با نرم افزار طراحی آزمایش بهینه سازی شد و سپس سینتیک و تعادل جذب بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- سنتز سیلیکا مونولیت

سیلیکا مونولیت به صورت زیر سنتز شد: ۲۳/۱۵ گرم آب دیونیزه و ۲/۳ گرم اسید نیتریک ۶۸ درصد برای ۱۵ دقیقه در دمای صفر درجه با هم مخلوط شدند. سپس، ۲/۴ گرم پلی اتیلن اکساید (PEO)، ۲۰ kDa) به محلول اضافه شد و بعد از ۱ ساعت هم زدن مخلوط در همان دما، ۱۸/۹ گرم تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به مخلوط اضافه و مخلوط جدید به مدت ۱ ساعت همزده شد. در مرحله بعد، محلول در لوله های پلاستیکی با طول ۱۰ سانتی متر و قطر ۸ میلی متر ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند تا فرآیند جامد شدن کامل شود. مونولیت ها به شکل استوانه ای، از لوله ها خارج شدند و با آب شستشو داده شدند و به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۰/۱ مولار آمونیاک در دمای ۴۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. سرانجام، در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت یک شبانه روز خشک شدند و سپس در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس در یک کوره الکتریکی به مدت ۸ ساعت کلسینه شدند [۱۲].

### ۲-۲- شناسایی خواص فیزیکی-شیمیایی

برای شناسایی گروه های عاملی سطحی از آنالیز FTIR<sup>۱</sup> استفاده شد. طیف عبور و جذب نور برای هر نمونه در ناحیه اعداد موج ۴۰۰ تا ۱۰<sup>۴</sup> cm<sup>-۱</sup>، توسط دستگاه اسپکترومتر Nicolet FTIR اندازه گیری شد. جهت تعیین ساختار متخلخل مونولیت از روش جذب/دفع فیزیکی نیتروژن در دمای ۱۹۶- درجه سلسیوس در دستگاه

در آب، حتی در غلظت های بسیار پایین، برای محیط زیست، انسان و حتی آبریزان بسیار مضر است و باعث مشکلات ریوی مزمن، تخریب کلیه، پروتئینوری، ناهنجاری اسکلتی، و گرفتگی عضلانی می شود [۴]. سازمان حفاظت جهان حداکثر غلظت مجاز برای کادمیم در آب آشامیدنی را ۰/۰۰۳ میلی گرم بر لیتر اعلام کرده است [۵]. تا کنون روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای جداسازی فلزات سنگین از جمله کادمیم از پسابها و پسماندهای صنعتی استفاده شده اند. از روشهای متداول می توان به روش ته نشینی شیمیایی با آهک و سود، تبادل یون، اکسیداسیون و احیاء شیمیایی، جذب سطحی، فیلتراسیون و فرآیندهای غشایی از قبیل غشاء مایع اشاره نمود. برخی از این روشها، از جمله روش های غشایی گران بوده و به سرمایه گذاری زیاد برای ساخت و بهره برداری نیاز دارند. همچنین فناوری های فوق برای محلولهای غلیظ فلزات سنگین کاربرد دارند و با توجه به اینکه کادمیم در این پسابها معمولاً در غلظت های پایین وجود دارد، جذب سطحی یکی از مناسب ترین روش ها برای جداسازی آن به شمار می رود [۶]

یکی از پارامترهای مهم در عملکرد فرآیند جذب سطحی، جاذب مورد استفاده است. جاذب مصرفی در فرآیند جذب سطحی باید مساحت سطح ویژه بالا، تخلخل بالا، گروه های عاملی مناسب به عنوان مرکز جذب و استحکام مکانیکی و شیمیایی بالایی داشته باشد. همچنین امکان احیاء و استفاده مجدد آن نیز آسان و به صرفه باشد. مواد زیادی تا به امروز به عنوان جاذب معرفی شده اند، از جمله ژئولیت ها، کربن فعال، آلومینا و سیلیکا. با این حال، در دو دهه اخیر، تحقیقات زیادی به منظور ساخت و معرفی مواد جدید با ظرفیت جذب بالا و انتخاب پذیری مناسب نسبت به آلاینده خاص انجام شده است و در حال انجام است تا بتوان بازدهی فرآیند جذب را تا حد ممکن بالا برد. از جمله موادی که امروزه به دلیل خواص استحکامی بالا و ساختار تخلخلی مناسب، مورد توجه محققین قرار گرفته است، سیلیکا با عنوان SBA-۱۵ است. SBA-۱۵ یک ماده متخلخل با ساختار مزوحفره است [۷-۱۱]. با این حال، عمدتاً مواد مزو حفره سیلیکا به شکل پودر سنتز می شوند که معمولاً در حین فرآیند به دلیل کلوخه شدن و به هم چسپیدن، خواص ساختاری و تخلخلی آنها کاهش می یابد و این مشکل به هنگام استفاده آنها در ابعاد صنعتی بسیار حائز اهمیت می باشد. به همین دلیل در این

1 Fourier-transform infrared spectroscopy

بهینه‌سازی فرآیند را که اغلب غیرخطی می‌باشد را پیش‌بینی می‌کند و نشان خواهد داد. البته مدل‌هایی که ساخته می‌شوند از نوع درجه دوم، درجه سوم و کمتر درجه چهارم می‌باشند، اما همه نرم افزارهای بهینه‌سازی توانایی ساخت مدل‌های درجه سوم و بالاتر را ندارند و یا اینکه در هنگام بهینه‌سازی پاسخ قدرت کمتری برای یافتن جواب بهینه‌ی نهایی را دارند. این روش با معیار قراردادن تعداد متغیرها و حدود بیشینه و کمینه تعیین شده برای هر متغیر، ماتریس آزمایش را طراحی می‌کنند. بدین ترتیب تعداد آزمون‌ها و سطوح هر متغیر در هر آزمون مشخص می‌شود. زمانی که تعداد متغیرها زیاد باشد، این روش در مقایسه با روش‌های پرجمی مانند فاکتوریل کامل برتری دارد. طرح آزمایش به نحوی است که حتی بدون تکرار آزمون، نتایج آماری قابل اعتمادی به دست می‌آید. بنابراین این روش باعث تسهیل روند تحقیق، کاهش زمان و هزینه‌ها خواهد شد [۱۶-۱۳].

روش‌های مرکب‌مرکزی، باکس‌بنکن و دهلرت سه روش اصلی طراحی سطح پاسخ می‌باشند. در بین این سه روش، طرح مرکب‌مرکزی از اعتبار بیشتری برخوردار است. در این پژوهش از روش مرکب‌مرکزی با استفاده از نرم افزار DESIGN EXPERT ۷,۰ استفاده شد. در این روش، در حالت مرکز وجهی حدود بیشینه و کمینه با کد سطح‌های (+۱) و (-۱) مشخص می‌شوند که در واقع تنها اطلاعاتی است که با توجه به مطالعات و ایده پژوهش، برای سطوح هر متغیر باید در اختیار نرم افزار آماری قرار گیرد. به این ترتیب سطح سوم به عنوان سطح صفر یا مرکزی (۰)، مقداری بین کمینه و بیشینه است. البته اگر سطوحی خارج از سه سطح تعریف شود و در بین این سطوح قرار گیرند، به راحتی کدگذاری می‌شوند. در روش طراحی مرکب‌مرکزی، هر کدام از پارامترها در ۵ سطح بررسی می‌شوند. علاوه بر سه سطح گفته شده در بالا، دو سطح  $\alpha+$  و  $\alpha-$  توسط نرم افزار تعیین می‌شوند. جدول ۱ پارامترهای عملیاتی انتخابی و سطوح مختلف آنها را نشان می‌دهد. تعداد کل آزمایش‌ها،  $N$  را می‌توان با استفاده از رابطه  $N = 2^K + 2K + 6$  محاسبه نمود، که  $K$  تعداد پارامترهای مستقل می‌باشد. در این پژوهش تعداد پارامترها، ۳ می‌باشد، بنابراین تعداد کل آزمایش‌ها ۲۰ می‌باشد که در جدول ۲ ارائه شده‌اند [۱۷].

به طور کلی مقادیر بهینه پارامترهای مورد بررسی با حل مدل رگرسیون به دست می‌آیند. برای تعیین شرایط بهینه، یک طراحی

Quantachrome NOVA ۱۰۰۰ استفاده شده‌است. پیش از آنالیز، نمونه ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شده و سپس در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس تحت فرآیند گاززدایی قرار گرفت. سطح فعال با استفاده از معادله‌ی BET<sup>۱</sup> در قسمت ابتدایی ایزوترم محاسبه می‌شود. آنالیز میکروحفره‌ای با روش HK<sup>۲</sup> و توزیع مزو حفره‌ای از داده‌های شاخه دفع ایزوترم طبق روش BJH<sup>۳</sup> انجام شد. حجم کل حفره‌ها با استفاده از مقدار نیتروژن جذب شده در بالاترین فشار عملیاتی آزمایش محاسبه شد. برای تعیین مورفولوژی سطحی مونولیت از دستگاه میکروسکوپ روبشی Tescan استفاده شد. بار سطح جاذب و جاذبه الکترواستاتیک مراکز جاذب سطحی آن نسبت به یک جذب‌شونده خاص تحت تأثیر pH محلول است. pH که در آن بار سطح جاذب صفر باشد، به pH نقطه بار صفر (pH<sub>ZPC</sub>) معروف است. در کار حاضر به منظور تعیین pH<sub>ZPC</sub> مونولیت از روش زیر استفاده شد: مقدار ۰/۳ گرم جاذب به چندین ارلن‌مایر که حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول NaCl با pH اولیه مشخص (در محدوده ۳ تا ۱۱) اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۴۸ ساعت با استفاده از دستگاه تکان دهنده<sup>۴</sup> در دمای محیط همزده شد. در پایان، pH نهایی محلول‌ها با استفاده از دستگاه یون متر pH متر JENWAY ۳۳۴۵ اندازه گیری شد. با اضافه کردن جاذب، pH محلول به دلیل باردار شدن سطح جاذب تغییر می‌کند. pH<sub>ZPC</sub> نقطه‌ای است که در آن pH نهایی مخلوط با pH اولیه آن برابر باشد.

### ۳-۲- آزمایش‌های جداسازی کادمیم از محلول آبی

اثر پارامترهای pH اولیه، غلظت جاذب ( $g L^{-1}$ ) و غلظت اولیه کادمیم ( $mg L^{-1}$ ) در فرآیند جذب کادمیم با سیلیکامونولیت بررسی شد. به منظور بهینه‌سازی اثر این پارامترها از روش طراحی آزمایش طرح مرکب‌مرکزی استفاده شده‌است. یکی از روش‌های طراحی آزمایش، روش پاسخ سطح می‌باشد. روش پاسخ سطح از جمله روش‌های بهینه‌سازی می‌باشد که با استفاده از مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری مسائل را مدل می‌کند و نه تنها باعث کاهش اجزای پرهزینه‌ی شبیه‌سازی می‌شود، بلکه روند طبیعی

- 1 Brunauer-Emmett-Teller
- 2 Horvathe-Kawazoe
- 3 Barrett Joyner &Halenda
- 4 Shaker

جدول ۱. سطوح پارامترهای بررسی شده

Table 1. Levels of the investigated parameters

پارامتر (نماد)	+α	+۱	۰	-۱	-α
(A) pH	۷/۳۶	۶	۴	۲	۰/۶۴
غلظت جاذب (گرم بر لیتر) (B)	۱/۸۴	۱/۵	۱	۰/۵	۰/۱۶
غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر) (C)	۱۰۵/۴	۸۵	۵۵	۲۵	۴/۵۵

جدول) قرار گرفت. ارلن مایر بر روی دستگاه تکان دهنده (NB-205, N-BIOTECK)، در دمای محیط با سرعت ۱۷۰ دور بر دقیقه به مدت ۱ ساعت همزده شد. پس از این زمان، محلول با استفاده از کاغذ صافی صاف شد و محلول عبوری از کاغذ صافی برای تعیین مقدار کادمیم باقیمانده با دستگاه جذب اتمی آنالیز شد و غلظت نهایی کادمیم (Cf) تعیین شد. با توجه به اینکه پاسخ مورد نظر برای تحلیل نتایج توسط نرم افزار درصد کادمیم حذف شده است، این پارامتر برای هر آزمایش با رابطه (۳) محاسبه شده است:

$$\text{Removal \%} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (3)$$

که  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) و  $C_f$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) به ترتیب غلظت اولیه و نهایی کادمیم پس از فرآیند جذب می باشند.

اثر زمان همزدن بر عملکرد فرآیند جذب سطحی کادمیم، یا سینتیک فرآیند، با انجام یک سری آزمایش های ناپیوسته با شرایط عملیاتی زیر انجام شده است: غلظت اولیه کادمیم:  $1\text{-mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب:  $1\text{ g L}^{-1}$ ، pH برابر با مقدار بهینه تعیین شده از مرحله قبل، سرعت همزدن:  $200\text{ rpm}$ ، دمای محیط، مدت زمان همزدن: در محدوده  $5\text{-}360\text{ min}$ . بعد از انجام فیلتراسیون، غلظت کادمیم باقیمانده در محلول با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری و مقدار کادمیم جذب شده توسط مونولیت، q، با رابطه (۴) محاسبه شد:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (4)$$

در این رابطه،  $V$  (L) و  $m$  (g) به ترتیب، حجم محلول کادمیم و جرم جاذب مصرفی می باشند. به منظور تحلیل داده های سینتیک

آزمایش به عنوان تابعی از پارامترهای اصلی ایجاد می شود. برای توصیف رفتار فرآیند، ممکن است یک مدل از جمله مدل خطی<sup>۱</sup>، درجه دو<sup>۲</sup> و یا مکعبی<sup>۳</sup> نیاز باشد. ولی معمولاً مدل های خطی و درجه دوم کاربرد بیشتری دارند که معادلات آنها (برای ۳ پارامتر مستقل) عبارت است از:

$$\text{Linear model} = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C \quad (1)$$

$$\text{Quadratic model} = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \beta_{11} A^2 + \beta_{22} B^2 + \beta_{33} C^2 \quad (2)$$

که در این روابط،  $\beta_0$ ،  $\beta_{ii}$ ،  $\beta_{ij}$  به ترتیب، عرض از مبدا، ضرایب رگرسیون خطی و درجه دوم هستند؛  $\beta_{ij}$  ترم برهم کنش برای مدل درجه دوم و A و B و C پارامترهای مستقل می باشند که در جدول ۱ مشخص شده اند. کیفیت و توان تطبیق این مدل های چندجمله ای با مقدار ضریب تصحیح  $R^2$  بیان می شود. هر چه مقدار  $R^2$  به ۱ نزدیک تر باشد، نشان می دهد که نتایج حاصل از مدل دقیق بوده و این مدل توانایی برازش داده ها را دارد. هم چنین با استفاده از مقادیر F-value، مقدار احتمال<sup>۴</sup>، و دقت کافی<sup>۵</sup> می توان مناسب بودن، درستی و دقت مدل نهایی را تحلیل کرد.

آزمایش های ارائه شده در جدول ۲ به صورت ناپیوسته انجام شدند. برای هر آزمایش، مقدار  $50$  میلی لیتر محلول کادمیم با غلظت اولیه مشخص طبق جدول ( $\text{mg L}^{-1}$ ) و pH مشخص (طبق جدول) در ارلن مایر در تماس با مقدار مشخص مونولیت ( $\text{g L}^{-1}$ ) (طبق

- 1 Linear
- 2 Quadratic
- 3 Cubic
- 4 Probability value
- 5 Adequate precision



جدول ۲. شرایط آزمایش ها و پاسخ های بدست آمده (تجربی و محاسبه شده)

Table 2. Experiments and obtained responses (experimental and calculated)

شماره آزمایش	غلظت اولیه (mg L <sup>-1</sup> )	غلظت جاذب (g L <sup>-1</sup> )	pH	درصد جذب حاصل از آزمایش	درصد جذب از رابطه (۵)
۱	۴/۵۴	۱	۴	۸۵	۸۳/۹۹
۲	۸۵	۰/۵	۲	۳۱	۳۱/۰۰
۳	۵۵	۱	۴	۷۸	۷۸/۰۵
۴	۵۵	۱	۴	۷۸/۵	۷۸/۰۴
۵	۲۵	۰/۵	۲	۳۵	۳۴/۷۸
۶	۲۵	۰/۵	۶	۹۶	۹۶/۶۹
۷	۵۵	۱	۷/۳۶	۱۰۰	۹۸/۷۵
۸	۱۰۵	۱	۴	۸۴	۸۳/۵۷
۹	۸۵	۱/۵	۶	۱۰۰	۱۰۱/۲
۱۰	۵۵	۱	۴	۷۹	۷۸/۰۴
۱۱	۸۵	۰/۵	۶	۹۴	۹۳/۹۴
۱۲	۵۵	۰/۱۶	۴	۶۵	۶۵/۲۶
۱۳	۵۵	۱	۰/۶۴	۵/۷	۵/۵۰۹
۱۴	۵۵	۱/۸۴	۴	۸۶	۸۴/۳۰
۱۵	۵۵	۱	۴	۷۸	۷۸/۷۰
۱۶	۵۵	۱	۴	۷۷/۵	۷۸/۴۰
۱۷	۵۵	۱	۴	۷۷	۷۸/۰۴
۱۸	۲۵	۱/۵	۲	۴۹	۵۰/۰۷
۱۹	۲۵	۱/۵	۶	۹۷	۹۸/۰۱
۲۰	۸۵	۱/۵	۲	۵۲	۵۲/۳۲

یک مجموعه از ارلن مایرهای حاوی محلول کادمیم با غلظت‌های مختلف، در محدوده ۵-۳۰ mg L<sup>-1</sup> و pH مشخص (مقدار بهینه) اضافه شد. ارلن‌مایرها درون دستگاه تکان دهنده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ °C و ۴۵ و ۶۰ همزده شدند. در پایان زمان تعادل، فیلتراسیون نمونه‌ها انجام و بعد از تعیین غلظت نهایی کادمیم در محلول باقیمانده (C<sub>e</sub> (mg L<sup>-1</sup>))، q<sub>e</sub> محاسبه شد و برای آنالیز داده های تجربی با مدل‌های تعادلی مختلف از جمله لانگمویر (رابطه (۸))، فرنرندلیچ (رابطه (۹)) و دوینین رادشکوویچ (رابطه (۱۰)) استفاده شد.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{ab} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{a} \quad (۸)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_f \quad (۹)$$

$$q_e = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

حاصل، مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و مدل ارائه شده توسط ویر و موریس (مدل نفوذ درون ذره‌ای) استفاده شدند که در روابط (۵) الی (۷) ارائه شده‌اند.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (۵)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۶)$$

$$q = k_{id} t^{0.5} \quad (۷)$$

در این روابط q، q<sub>e</sub> مقادیر کادمیم جذب شده (mg g<sup>-1</sup>) در زمان رسیدن به تعادل و در زمان t (min) می‌باشند. پارامترهای k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)، k<sub>2</sub> (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) و k<sub>id</sub> (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) به ترتیب ثوابت سرعت مرتبه اول، مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای می‌باشند. برای بررسی تعادل جذب سطحی، مقدار ۱ g L<sup>-1</sup> از جاذب به

جدول ۳. خواص فیزیکی-شیمیایی مونولیت سیلیکا

Table 3. Physico-chemical properties of silica monolith

پارامتر	مونوسیلیکا
(متر مربع بر گرم) BET سطح ویژه	۵۴۳
حجم کل مزوحفره (سانتی متر مکعب بر گرم)	۰/۸۴۴
حجم کل میکروحفره (سانتی متر مکعب بر گرم)	۰/۰۱۰۱
اندازه متوسط حفرات (آنگستروم)	۳۲/۳
نقطه بار صفر pH	۴/۱۹

تایید می کنند که حفرات موجود در ساختار مونولیت سنتز شده از نوع مزوحفره می باشند. شکل ۲ مورفولوژی ساختار مونولیت سنتز شده را نشان می دهد. تصویر ارائه شده بیان می کند که ساختار حفره های مونولیت از یکنواختی خوبی برخوردار است و دارای حفره های از نوع مزوحفره است.

طیف FTIR مونسیل در شکل ۳ ارائه شده است. در این طیف، پیک در محدوده  $3450$  و  $1650$   $\text{cm}^{-1}$  را می توان به کشش و اتصال مولکول های آب ربط داد؛ پیک در محدوده  $950$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش نامتقارن باند Si-OH می باشد. ارتعاشات نامتقارن کششی و اتصالی باندهای Si-O-Si با پیکهای در محدوده  $1090$ ،  $800$  و  $460$  نشان داده شده است [۱۹].

### ۳-۲- جذب کادمیم با مونولیت سیلیکا

#### ۳-۲-۱- اثر پارامترهای فرآیندی و تحلیل اثر آن ها

برای تعیین شرایط بهینه جداسازی کادمیم با استفاده از جذب سطحی بر روی مونسیل، اثر پارامترهای فرآیندی از جمله pH اولیه، غلظت جاذب و غلظت اولیه جذب شونده بررسی شد و برای طراحی آزمایش از روش طرح مرکب مرکزی استفاده شد. مطابق با طراحی آزمایش ارائه شده توسط این روش، ۲۰ آزمایش در شرایط مختلف انجام شد. درصد حذف کادمیم به عنوان پاسخ این فرآیند در نظر گرفته شد که مقادیر این پاسخ در جدول ۲ ارائه شده است. این نتایج با استفاده از نرم افزار Design Expert ۷،۰ بررسی و تحلیل شدند. یکی از تحلیل های مهمی که از تحلیل نتایج با این نرم افزار طراحی آزمایش به دست می آید، تعیین پارامترهای موثر بر پاسخ فرایند می باشد که این مهم از طریق جدول ANOVA بیان می شود. در این جدول دو کمیت آماری برای هر پارامتر و برهم کنش های آن ها بیان می شود که عبارتند از F-value، p-value. کمیت

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{0.5}}$$

در این روابط T (K) دمای سیستم و R ثابت جهانی گازها است. پارامترهای  $a$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) و  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) به ترتیب حداکثر ظرفیت جذب جاذب و ثابت ایزوترم لانگمویر هستند. پارامترهای n و kf به ترتیب ثابت توانی و ثابت ایزوترم فرندلیچ می باشند. در فرم ریاضی ایزوترم دوینین رادشکوچ پارامترهای  $q_{\max}$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) بیانگر حداکثر مقدار جذب شده در زمان تعادل و  $\beta$  ( $\text{mol}^2 \text{g}^{-1}$ ) ثابت ایزوترم R-D مرتبط با انرژی جذب می باشند. پارامتر E ( $\text{kJ}^{-1}$ ) mol متوسط انرژی آزاد جذب یک مولکول جذب شونده بر سطح جاذب می باشد.

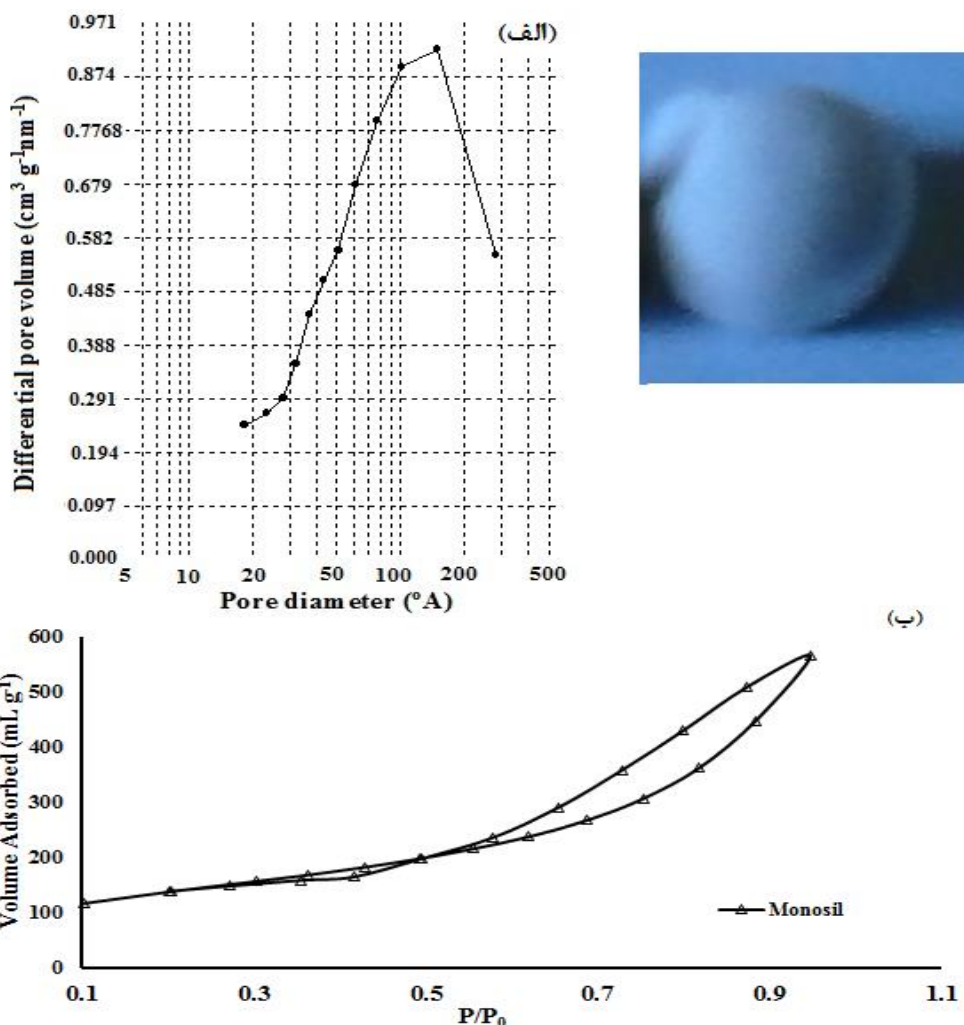
آزمایش های احیاء سیلیکامونولیت به صورت زیر انجام شد: ۰/۰۵ گرم از مونولیت به مدت ۲۴ ساعت با محلول  $100 \text{ mg L}^{-1}$  کادمیم تماس داده شد تا مونولیت اشباع شده از کادمیم بدست آید. سپس به منظور دفع یونهای کادمیم از سطح مونولیت اشباع شده، جاذب اشباع با محلول ۰/۱ مولار EDTA به مدت ۱ ساعت به شدت همزده شد و سپس چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۷۰ درجه خشک شد و دوباره برای جذب کادمیم استفاده شد. این سیکل جذب/دفع ۴ بار انجام شد.

### ۳- نتیجه ها و بحث

#### ۳-۱- خواص فیزیکی-شیمیایی سیلیکامونولیت

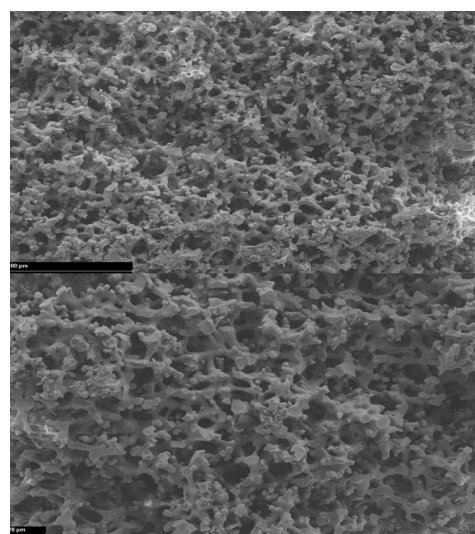
خواص تخلخلی مستخرج شده از ایزوترمهای جذب/دفع نیتروژن و pH نقطه بار صفر در جدول ۳ ارائه شده اند. مقدار pH نقطه صفر نشان از خاصیت نسبتاً اسیدی مونولیت سیلیکا دارد. شکل ۱ ایزوترمهای جذب/دفع و توزیع اندازه حفرات بر اساس تئوری BJH را ارائه می دهد. نمودار توزیع اندازه حفرات (شکل ۱-الف) نشان می دهد که اندازه حفرات در محدوده ۲ نانومتر تا ۵۰ نانومتر است و ساختار ماده کاملاً مزوحفره است. همچنین شکل ایزوترم های جذب/دفع نیتروژن ارائه شده در شکل ۱-ب بر طبق طبقه بندی IUPAC از نوع IV است که بیانگر ساختار مزوحفره ماده است [۱۸].

همچنین داده های تخلخلی ارائه شده در جدول ۳ این مطلب را

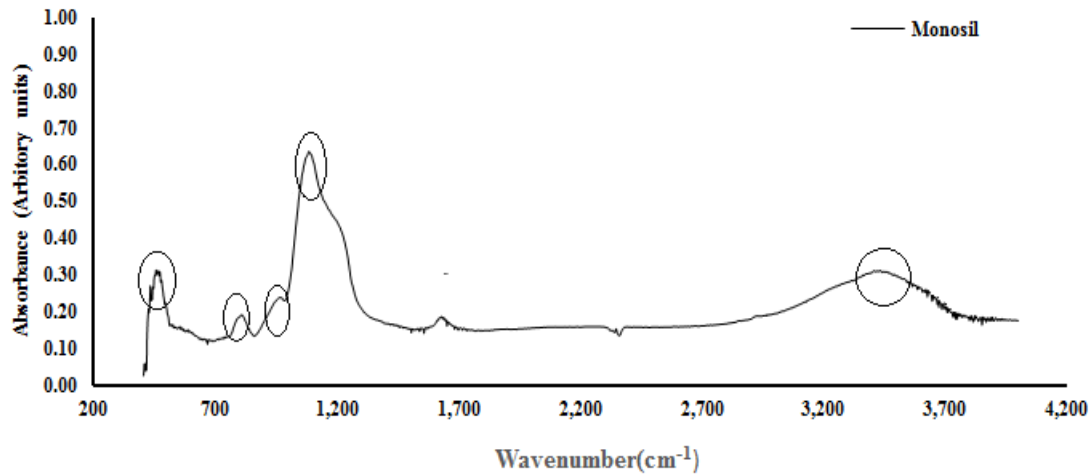


شکل ۱. توزیع اندازه حفرات بر اساس تئوری BJH، ب: ایزوترمهای جذب/دفع نیتروژن برای مونولیت  
 Fig. 1. (a) BJH pore size distribution; (b): adsorption/desorption of N<sub>2</sub> for Monolith

مقدار احتمال یا p-value، برای بررسی معناداری آماری پارامترها و مدل به کار می‌رود. به طور معمول، اگر مقدار این کمیت آماری برای پارامتری کمتر از ۰/۰۵ باشد، آن پارامتر دارای اثر معنادار بر پاسخ فرآیند خواهد بود. کمیت F-value برابر است با نسبت میانگین مربعات (واریانس) هر پارامتر به میانگین مربعات باقیمانده (Residual). برای تعیین معناداری اثر یک پارامتر بر اساس این کمیت، مقدار این کمیت برای هر پارامتر با مقدار F استاندارد که بر اساس درجه آزادی هر پارامتر و درجه آزادی خطای باقیمانده از جداول فیشر تعیین می‌شود، مقایسه می‌شود. اگر مقدار F-value برای یک پارامتر بزرگتر از مقدار F استاندارد باشد، آن پارامتر دارای اثر معنادار بر پاسخ فرآیند خواهد بود [۲۰]. در تحلیل داده‌ها با روش مرکب مرکزی، یک مدل ارائه می‌شود که چگونگی برآزش داده‌های تجربی به دست آمده با مدل ارائه شده توسط یک کمیت آماری به



شکل ۲. تصاویر SEM مونولیت سیلیکا سنتز شده  
 Fig. 2. SEM images of synthesized silica monolith



شکل ۳. طیف FTIR مونوسیل سنتز شده

Fig. 3. FTIR spectrum of synthesized monosil

است و این به معنی توانایی مدل ارائه شده در پیش‌بینی و تطبیق با داده‌های تجربی است. در این جدول، A، B و C به ترتیب پارامترهای pH، غلظت جاذب و غلظت اولیه هستند. با مقایسه مقادیر p-value پارامترها با سطح معناداری (۰/۰۵) مشاهده می‌شود که پارامترهای A<sup>۲</sup>، BC، AB، B، A، B<sup>۲</sup> و C<sup>۲</sup> دارای اثر معنادار بر جذب کادمیم با مونولیت سیلیکا می‌باشند. مدل رگرسیونی نهایی برای توصیف جداسازی کادمیم از محلول آبی با جذب سطحی بر مونولیت سیلیکا عبارت است از:

$$\text{Removal}\% = -30.51 + 35.45A + 29.04B - 0.368C - 3.5AB + 0.004AC + 0.1BC - 2.29A^2 - 4.61B^2 + 0.0022C^2 \quad (11)$$

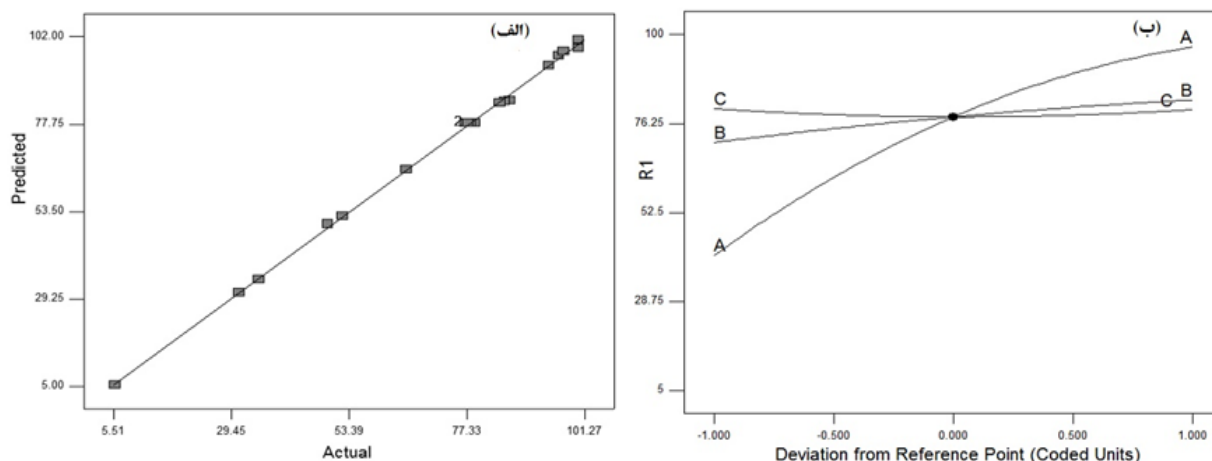
جدول ۴. تحلیل ANOVA برای جداسازی کادمیم از محلول آبی با سیلیکا مونولیت

Table 4. ANOVA analysis for the separation of cadmium from aqueous solution with silica monolith

p-value	F-value	واریانس	درجه آزادی <sup>۲</sup>	مجموع مربعات <sup>۱</sup>	پارامتر
< ۰/۰۰۰۱	۱۰۸۵/۲۹۳	۱۳۷۶/۵۰۵	۹	۱۲۳۸۸/۵۴	مدل
< ۰/۰۰۰۱	۸۲۷۴/۹۲۲	۱۰۴۹۵/۲۹	۱	۱۰۴۹۵/۲۹	A
< ۰/۰۰۰۱	۳۴۵/۱۲۴	۴۳۷/۳۰	۱	۴۳۷/۳۰	B
۰/۶۹۷۴	۰/۱۶۳۳	۰/۲۰۷۱	۱	۰/۲۰۷۱	C
< ۰/۰۰۰۱	۷۷/۲۶۷	۹۸	۱	۹۸	AB
۰/۵۴۴۲	۰/۳۹۴	۰/۵	۱	۰/۵	AC
۰/۰۰۳۷	۱۴/۱۹۲	۱۸	۱	۱۸	BC
< ۰/۰۰۰۱	۹۵۳/۴۴	۱۲۰۹/۲۸	۱	۱۲۰۹/۲۸۴	A <sup>۲</sup>
۰/۰۰۳۰	۱۵/۰۸۹	۱۹/۱۳۷	۱	۱۹/۱۳۷	B <sup>۲</sup>
< ۰/۰۰۰۱	۴۶/۸۰۵	۵۹/۳۶۴	۱	۵۹/۳۶۴	C <sup>۲</sup>
-	-	۱/۲۶۸۳	۱۰	۱۲/۶۸۳	باقیمانده
۰/۰۷۴۷	۴/۰۷۳	۲/۰۳۶	۵	۱۰/۱۸۳	عدم برازش <sup>۳</sup>

نام عدم برازش بیان می‌شود. این کمیت خطای باقیمانده (از خطای مدل) را با خطای خالص (حاصل از تکرار آزمایش‌ها) مقایسه می‌کند. زمانی مدل برازش خوبی از داده‌های تجربی ارائه می‌دهد که ترم عدم برازش دارای اثر معناداری نباشد، یعنی مقدار p-value برای آن بزرگتر از ۰/۰۵ باشد. نتایج ANOVA برای جداسازی کادمیم با مونوسیل در جدول ۴ ارائه شده‌است.

مقدار کمیت‌های F-value (۱۰۸۵/۲۹۳) و p-value (۰/۰۰۰۱) نشان می‌دهد که مدل ارائه شده، رابطه‌ی ۱۱ قادر به توصیف داده‌های آزمایشگاهی در شرایط عملیاتی مختلف می‌باشد. همچنین مقدار p-value برای ترم عدم برازش بزرگتر از سطح معناداری



شکل ۴. الف: نمودار داده های محاسبه شده با رابطه ۱۱ بر حسب داده های آزمایشگاهی؛ ب: نمودار انحراف پارامترهای عملیاتی

Fig. 4. (a): Experimental results versus calculated data using Eq. (11); (b): Perturbation plots

pH های بالاتر از ۴/۱۹ دارای بار منفی می باشد. هم چنین pH محلول بر نوع گونه یونی کادمیم در محلول اثر می گذارد. به منظور تعیین نوع و توزیع گونه های یونی کادمیم در محلول با pH های مختلف از نرم افزار Visual MINTEQ v ۳٫۰ استفاده شد و نمودار توزیع گونه های مختلف کادمیم به دست آمده از این نرم افزار در شکل ۶ ارائه شده است. شکل ۶ بیان می کند که کادمیم در تمام محدوده pH مورد بررسی (۰/۶ الی ۷/۳۶) عمدتاً به صورت کاتیون  $\text{Cd}^{2+}$  در محلول وجود دارد. در pH های پایین تر از ۴/۱۹ به دلیل دفع الکترواستاتیک کاتیونهای کادمیم از سطح مثبت مونولیت میزان جذب کم می باشد، ولی در pH های بالاتر به دلیل جاذبه الکترواستاتیک میزان جذب افزایش می یابد. طبق قسمت های الف و ج شکل ۵ با افزایش غلظت جاذب باتوجه به افزایش تعداد مکان های جذب، میزان جذب افزایش یافته است. نقاط بهینه پیش بینی شده توسط نرم افزار عبارتند از: pH برابر با ۵/۹۹، غلظت جاذب  $\text{g L}^{-1}$  ۱/۳۹ و مقدار غلظت اولیه معادل  $\text{mg L}^{-1}$  ۸۴/۳۴ مقدار درصد جذب در نقطه بهینه، پیش بینی شده توسط نرم افزار برابر با ۱۰۰٪ بود. نتایج آزمایش های تجربی جذب در نقطه بهینه برابر با ۹۹/۸ بود که دارای میزان خطای کمی می باشد.

### ۲-۲-۳- آنالیز سینتیکی جذب سطحی کادمیم

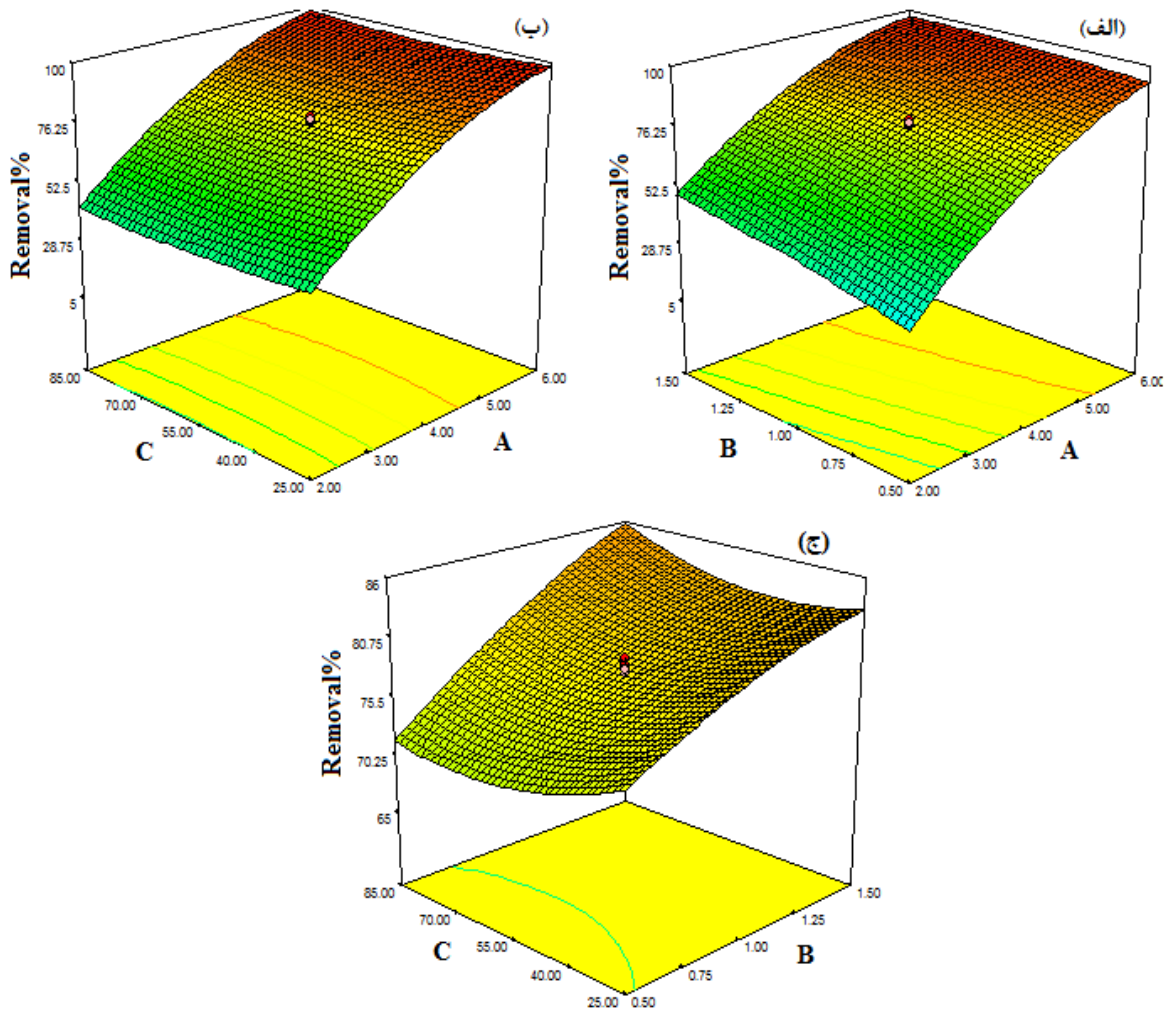
به منظور طراحی فرآیند جذب سطحی، تعیین کندترین مرحله (مرحله ی کنترل کننده) ضروری است. به طور کلی در فرآیند جذب سطحی یک جذب شونده بر سطح جاذب سه مرحله اساسی وجود

این رابطه و نتایج جدول ANOVA نشان می دهند که پارامترهای مقدار جاذب و pH بر فرآیند جذب کادمیم با مونولیت مؤثر هستند. همچنین برهم کنش بین پارامترهای pH-مقدار جاذب و مقدار جاذب-غلظت اولیه اثری معنادار بر پاسخ فرآیند جداسازی کادمیم دارند. مقدار کمیت  $R^2$  برای مدل ارائه شده ۰/۹۹ است که قابل قبول می باشد.

شکل ۴ الف نشان می دهد که مقادیر محاسبه شده توسط مدل به داده های حاصل از آزمایش بسیار نزدیک می باشند. شکل ۴ ب که نمودار انحراف پارامترهای عملیاتی نام دارد، بیان می کند که اثر پارامتر pH اولیه بر پاسخ فرآیند درجه دوم است و اثر پارامتر غلظت جاذب خطی است و پارامتر غلظت اولیه کادمیم نیز تقریباً بر پاسخ فرآیند بی تاثیر است.

شکل ۵ نمودارهای رویه پاسخ سه بعدی برای حذف کادمیم از محلول آبی با جذب بر روی سیلیکامونولیت را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشخص است، اثر pH از نوع مرتبه دوم و اثر دیگر پارامترها، خطی می باشد. pH محلول بر روی گروه های عاملی سطح جاذب و همچنین نوع گونه های یونی کادمیم در محلول اثر می گذارد و به همین دلیل عمدتاً یک پارامتر بسیار تاثیرگذار در فرآیند جذب سطحی یون ها از آب است.

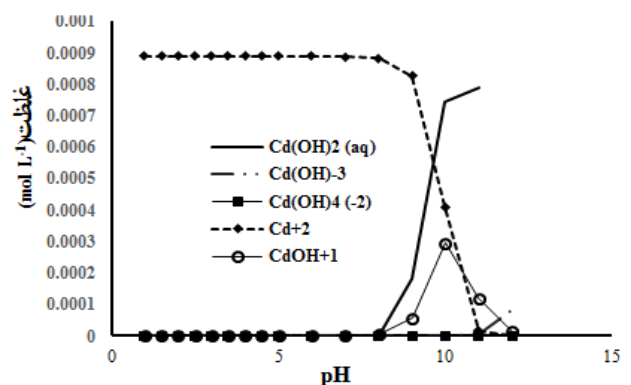
قسمت های الف و ب شکل ۵ بیان می کنند که با افزایش pH میزان جذب کادمیم افزایش یافته است. مقدار pH بار صفر برای سیلیکا مونولیت ۴/۱۹ به دست آمد و این نشان می دهد که در pH های پایین تر از ۴/۱۹ سطح سیلیکا مونولیت دارای بار مثبت و در



شکل ۵. نمودار رویه پاسخ (۳ بعدی) برای الف: اثر همزمان pH (A) - میزان جاذب (B); ب: اثر همزمان pH (A) - غلظت اولیه (C); اثر همزمان میزان جاذب (B) - غلظت اولیه (C).

Fig. 5. 3D response surface plots (a): pH (A)-adsorbent amount (B); (b): pH (A)-initial concentration (C); (c): adsorbent (amount (B)-initial concentration (C)

دارد. مرحله اول انتقال جرم فیلمی (خارجی) است که در آن یون/ مولکول‌های جذب شونده در محلول بالک با عبور از فیلم مایع احاطه کننده ذره جاذب، به سطح جاذب می‌رسند. در مرحله دوم که انتقال جرم داخلی (درون ذره ای) نام دارد، یون/ مولکول‌های جذب شونده موجود بر سطح جاذب به درون ساختار جاذب و حفرات آن نفوذ می‌کنند تا به طور کامل از تمام مراکز جذب فعال در دیواره حفرات و سطحی استفاده کنند. مرحله سوم شامل جذب یون/ مولکول‌های جذب شونده بر روی مراکز جذب فعال جاذب می‌باشد که می‌تواند فیزیکی یا شیمیایی باشد. همچنین تعیین مکانیسم واکنش صورت گرفته در مرحله سوم مهم می‌باشد. در مدل شبه مرتبه اول فرض می‌شود که مرحله کنترل کننده سرعت فرآیند جذب، مرحله سوم، یعنی برهم کنش بین یون‌های کادمیم و مراکز جذب فعال بر روی



شکل ۶. توزیع گونه های یونی کادمیم در pH مختلف و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمده از نرم افزار Visual MINTEQ v. 3.0

Fig. 6. Distribution diagram of cadmium species at various pH for an initial concentration 100 mg L<sup>-1</sup> using Visual MINTEQ v. 3.0

جدول ۵. پارامترهای مدل های سینتیکی برای جذب کادمیم با مونوسیل

Table 5. Parameters of kinetics models for adsorption of cadmium by monosil

$q_e$ تجربی (میلی گرم بر گرم)		۹۹/۹۹
مدل سینتیکی	پارامترها	
مدل شبه مرتبه اول	ثابت سرعت مرتبه اول (دقیقه/۱)	۰/۰۳۸
	$q_e$ (میلی گرم بر گرم)	۸۰/۵۳۷
	ضریب رگرسیون	۰/۹۲۳
مدل شبه مرتبه دوم	ثابت سرعت مرتبه دوم (گرم بر میلی گرم بر دقیقه)	۰/۰۰۱۱
	$q_e$ (میلی گرم بر گرم)	۱۰۳/۰۱
	ضریب رگرسیون	۰/۹۹۹
مدل نفوذ درون ذره ای	ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای (میلی گرم بر گرم بر دقیقه)	۴/۰۸
	عرض از مبدا	۴۴/۲۹۹
	ضریب رگرسیون	۰/۶۹۰

بیانگر این است که هر دو نفوذ فیلمی و درون ذره ای دارای اهمیت می باشند. مقدار  $R^2$  برای مدل نفوذ درون ذره ای و شکل ۷-د نشان می دهد که هر دو مرحله نفوذ درون ذره ای و فیلمی در فرآیند جذب مهم می باشند.

### ۳-۲-۳- آنالیز تعادلی جذب کادمیم و سیکلهای دفع/جذب

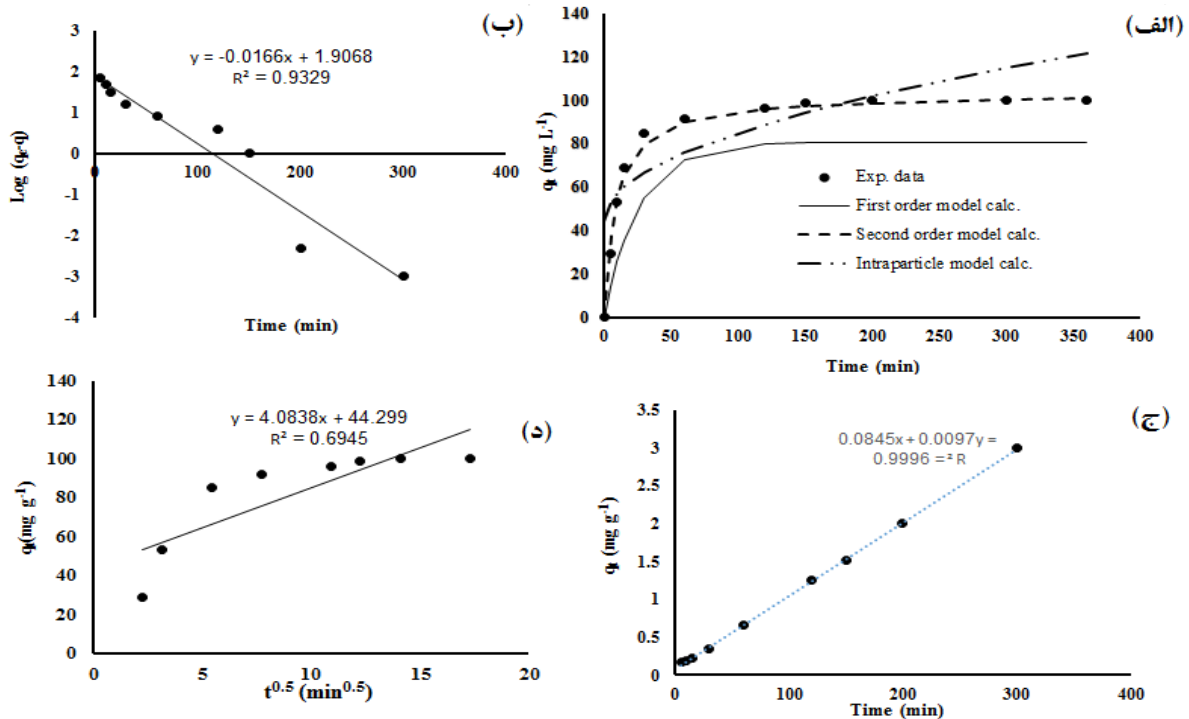
ایزوترمهای تعادلی تجربی برای جذب کادمیم با مونولیت سیلیکا در شکل ۸ ارائه شده است. داده های این تصویر بیان می کند که با افزایش دما میزان جذب کادمیم توسط مونوسیل بیشتر شده است و این به معنی گرماگیر بودن فرآیند جذب کادمیم توسط مونوسیل می باشد. به منظور تحلیل داده های تعادلی، مدل های تعادلی مختلفی برای آنالیز داده ها استفاده شد که عبارتند از مدل لانگمویر، فرنلیچ، و دوبینین-رادش کویچ. ثوابت و ضریب رگرسیون خطی حاصل از آنالیز داده ها در جدول ۶ ارائه شده است. مقایسه ضریب رگرسیون مدل های مختلف نشان می دهد که مدل لانگمویر تطبیق بهتری با داده های تجربی دارد. مدل لانگمویر بر این اساس هست که جذب به صورت تک لایه است و هنگامی که جذب به صورت تک لایه است به این معنی است که جذب شیمیایی پدیده غالب می باشد. مقدار پارامتر  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) (متوسط انرژی آزاد جذب یک مولکول جذب شونده) برای همه ی دماها در محدوده ۸ الی ۱۶ است که نشان دهنده غالب بودن مکانیسم جذب شیمیایی برای جذب کادمیم با مونوسیل می باشد.

به منظور تعیین کمیت های ترمودینامیکی فرآیند جذب صورت

سطح جذب است و این برهم کنش از نوع فیزیکی می باشد. مدل شبه مرتبه دوم نیز فرض می شود که بر هم کنش بین یون های جذب شونده و مراکز جذب فعال سطح جذب (مرحله سوم) کنترل کننده فرآیند می باشد؛ ولی در این مدل نوع برهم کنش شیمیایی در نظر گرفته شده است. در صورتی داده های آزمایشگاهی با مدل نفوذ درون ذره ای تطبیق داشته باشند، نشان دهنده ی کنترل کنندگی مرحله نفوذ درون ذره ای می باشد و اگر این مدل نتواند به خوبی داده ها را پیش بینی کند، به معنی اهمیت مرحله نفوذ درون ذره ای و فیلمی هم زمان می باشد.

شکل ۷ داده های سینتیکی و نتایج حاصل از تطبیق داده ها مدل های مختلف را نشان می دهد. نتایج حاصل از تطبیق داده های سینتیکی با مدل های مورد نظر در جدول ۵ ارائه شده است. مقادیر ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) نشان می دهد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطبیق بسیار قابل قبولی با داده های آزمایشگاهی دارد. به علاوه، مقدار  $q_e$  محاسبه شده توسط مدل شبه مرتبه دوم، به مقدار  $q_e$  تجربی بسیار نزدیک است.

بنابراین واکنش جذب سطحی یون های کادمیم با مراکز جذب فعال سطح مونوسیل می تواند از نوع جذب شیمیایی باشد و سرعت جذب به تعداد مکان های جذب فعال موجود در سطح مونوسیل بستگی دارد. در مدل نفوذ درون ذره ای (وبر و موریس)، اگر نمودار  $q$  بر حسب  $t^{0.5}$  از مبدأ عبور کند و خطی باشد، بیانگر این نکته است که فقط مرحله نفوذ درون ذره ای کنترل کننده فرآیند جذب می باشد؛ ولی اگر نمودار غیر خطی باشد یا عرض از مبدا داشته باشد،



شکل ۷. نمودارهای حاصل از آنالیز سینتیکی: الف: داده های آزمایشگاهی و داده های محاسبه شده با مدل های مختلف: ب: مدل مرتبه شبه اول؛ ج: مدل شبه مرتبه دوم؛ د: مدل نفوذ درون ذره‌ای

Fig. 7. Kinetics plots (a) experimental data and calculated data using various kinetics models; (b): pseudo-first order model; (c): pseudo-second order model; (d): Intra-particle diffusion model

گرفته، از ثابت  $b$  (ثابت تعادلی مدل لانگمویر) بر اساس روابط زیر استفاده شد:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(b)$$

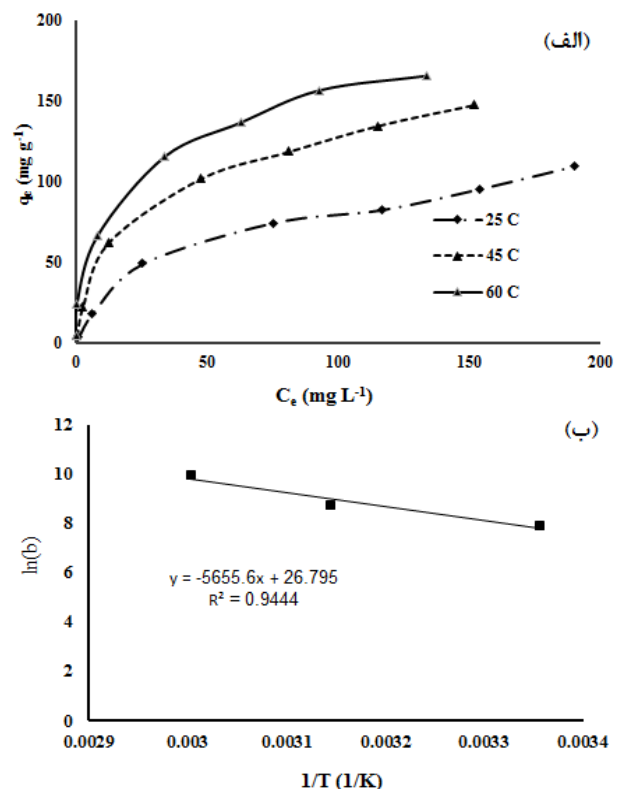
$$\ln(b) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

$$T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ$$

که  $\Delta S^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>)،  $\Delta H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>) و  $\Delta G^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>)

به ترتیب تغییر انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی می‌باشند که با استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودار  $\ln(b)$  بر حسب  $1/T$  به دست می‌آیند. پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۷ ارائه شده اند. مقادیر انرژی آزاد گیبس منفی می‌باشد و آنتالپی مثبت می‌باشند؛ که نشان دهنده خودبه‌خودی بودن و گرماگیر بودن فرآیند جذب کادمیم با مونولیت سیلیکا می‌باشد.

حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای کادمیم ۱۵۳ mg g<sup>-1</sup> بدست آمد و مقایسه آن با حداکثر ظرفیت جذب دیگر جاذب‌ها از جمله کربن فعال سنتز شده از تفاله انگور (۱۴۰ mg g<sup>-1</sup>)، کربن فعال تجاری (۷۹/۳ mg g<sup>-1</sup>)، چارچوب آلی فلزی (۱۲۶ mg g<sup>-1</sup>)، نانوکامپوزیت هیدروژل (۷۸/۱ mg g<sup>-1</sup>)، دانه های پلی اکرونیتریل



شکل ۸. ایزوترمهای تعادلی جذب کادمیم با مونوسیل، ب: نمودار  $\ln(b)$  بر حسب  $1/T$

Fig. 8. Equilibrium isotherms for cadmium adsorption using Monosil; (b):  $\ln(b)$  versus  $1/T$



جدول ۶. پارامترهای ایزوترمهای تعادلی برای جذب کادمیم با سیلیکامونولیت

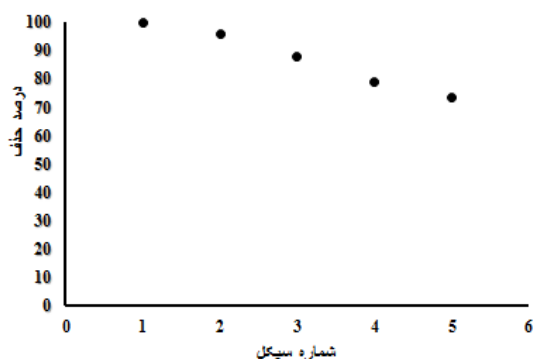
Table 6. Parameters of equilibrium isotherms for adsorption of cadmium with silica monolite

ایزوترم	دما (°C)	۲۵	۴۵	۶۰
پارامترها				
	$b$ (L mg)	۰/۰۴۲۷	۰/۰۹۵۲	۰/۰۳۳۱
لانگمویر	$a$ (mg g <sup>-1</sup> )	۹۶/۱۵۳	۱۲۵/۰۰۱	۱۵۳/۸۴۶
	$R^2$	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	۰/۹۹۶
	$k_f$	۲/۰۱۵	۲/۷۸۹	۳/۸۱۱
فرنرلیچ	$n$	۱/۶۴۱	۱/۷۷۹	۲/۲۱۷
	$R^2$	۰/۹۳۷	۰/۹۴۶	۰/۹۳۱
	$\beta$ (mol <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$۵ \times 10^{-9}$	$۴ \times 10^{-9}$	$۳ \times 10^{-9}$
دوبینین-دارش کویچ	$q_m$ (mol g <sup>-1</sup> )	۰/۰۰۲۶	۰/۰۱۳۹	۰/۰۱۷۹
	$R^2$	۰/۹۹۱	۰/۹۸۷	۰/۹۶۰
	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	۱۰	۱۱/۱۸	۱۲/۹۱

جدول ۷. پارامترهای ترمودینامیکی

Table 7. Thermodynamic parameters

دما (K)	تغییر انرژی آزاد گیبس (کیلوژول بر مول)	آنالتپی (کیلوژول بر مول)	$T \cdot \Delta S^\circ$	آنترپپی (کیلوژول بر مول)	ضریب رگرسیون
۲۹۸	-۱۹/۶۴	۴۷/۰۱	۶۶/۳۶	۰/۲۲	۰/۹۴
۳۱۸	-۲۳/۰۸		۷۰/۸۲		
۳۳۳	-۲۷/۶۲		۷۴/۱۶		



شکل ۹. درصد حذف کادمیم در پنج چرخه جذب/واجذب

Fig. 9. Cadmium removal (%) in Five adsorption/desorption cycles

#### ۴- نتیجه گیری

سیلیکامونولیت سنتز شد و برای جداسازی کادمیم از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آنالیزهای شناسایی نشان داد

(۱-۱۵۶ mg g<sup>-1</sup>)، و نانوساختارهای اکسید مس (۱۹۲ mg g<sup>-1</sup>) نشان می‌دهد که مونوسیل توانایی قابل قبولی برای استفاده به عنوان جاذب کادمیم دارد [۲۱-۲۵].

به منظور بررسی ظرفیت سیلیکامونولیت در چند دوره سیکل جذب-واجذب، یک سری آزمایشهای جذب برای غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. همانطور که در بالا ذکر شد، بین دو آزمایش جذب، نمونه با استفاده از محلول ۰/۱ مولار EDTA احیاء شد. نتایج حاصل از چرخه جذب-واجذب در پنج چرخه در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که نتایج نشان می‌دهد درصد جذب کادمیم از ۱۰۰ درصد به ۷۳/۵ درصد کاهش یافته است. میزان ۲۶/۵ درصد کاهش جذب نشان می‌دهد که سیلیکامونولیت سنتز شده ظرفیت مناسبی برای استفاده در حذف فلزات سنگین از آب در ابعاد صنعتی را خواهد داشت.

- [8] Dasgupta S., Nanoti A., Gupta P., Jena D., Goswami A.N., Garg M.O., "Carbon Di-Oxide Removal with Mesoporous Adsorbents in a Single Column Pressure Swing Adsorber", *Separation Science and Technology*, Vol. 44(16), pp. 3973-3983, 2009.
- [9] Yan X., Zhang L., Zhang Y., Yang G., Yan Z., "Amine-Modified SBA-15: Effect of Pore Structure on the Performance for CO<sub>2</sub> Capture", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50(6), pp. 3220-3226, 2011.
- [10] Olea A., Sanz-Perez E.S., Arencibi, R., Sanz R., Calleja G., "Amino-functionalized pore-expanded SBA-15 for CO<sub>2</sub> adsorption", *Adsorption*, Vol. 19, pp. 589-600, 2013.
- [11] Gargiulo N., Peluso A., Aprea P., Pepe F., Caputo D., "CO<sub>2</sub> Adsorption on Polyethylene mine Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica: Isotherms and Modeling", *The Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 59(3), pp. 896-902, 2014.
- [12] Sachse A., Galarneau A., Fajula F., Di Renzo F., Creux F., Coq B., "Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as continuous flow catalytic reactors", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 140, pp. 58-68, 2011.
- [13] Sharififard H., Pepe F., Soleimani M., Aprea P., Caputo D., "Iron- activated Carbon Nanocomposite: Synthesis, Characterization and Application for Lead Removal from Aqueous Solution", *RSC Advances*, Vol. 6, pp. 42845-42853, 2016.
- [14] Montgomery D.C., "Design and analysis of experiments", John Wiley & Sons, New York 2017.
- [15] Roso M., Lorenzetti A., Besco S., Monti M., Berti G., Modesti M., "Application of Empirical Modeling in Multi-layers Membrane Manufacturing", *Computers & Chemical Engineering* Vol. 35, pp. 2248-2256, 2011.
- [16] Myers R.H., Montgomery D.C., "Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments", John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [17] Mehrabi N., Soleimani M., Madadi Yeganeh M., Sharififard H., "Parameter Optimization for Nitrate Removal from Water Using Activated Carbon که مونولیت سنتز شده دارای ساختار مزوحفره یکنواخت می باشد و مساحت سطح آن ۵۳۴ متر مربع بر گرم بدست آمد. همچنین ساختار شیمیایی سطح آن با آنالیز FTIR بررسی شد. نتایج حاصل از بررسی اثر پارامترهای مختلف بر بازدهی فرآیند جذب کادمیم با مونوسیل با روش آماری پاسخ سطح آنالیز شد و نتایج نشان داد که pH و مقدار جاذب پارامترهای مهم می باشند. آنالیز سنتیکی فرآیند جذب نشان داد که مکانیسم غالب جذب سطحی شیمیایی است و این واکنش شیمیایی را می توان با یک مدل ریاضی مرتبه ۲ بیان کرد. با آنالیز داده های تعادلی در دماهای مختلف، حداکثر ظرفیت جذب مونوسیل برای کادمیم ۱۵۳ میلی گرم کادمیم در هر گرم مونوسیل به دست آمد. همچنین مشخص شد که فرآیند جذب کادمیم با مونوسیل گرماگیر می باشد و نتایج تست جذب/ واجذب در چرخه های متوالی بیانگر توانایی مناسب این جاذب برای کاربرد در ابعاد صنعتی می باشد.

#### مراجع

- [1] Hogan, M.C., "Heavy metal: encyclopedia of earth", National Council for Science and the Environment, Washington, 2010.
- [2] Adriano D.C., "Trace elements in the terrestrial environment", Springer-Verlag, New York 1986.
- [3] Appenroth K.J., "Definition of Heavy Metals and Their Role in Biological Systems", *Soil Heavy Metals*, Vol. 19, pp. 19-29, 2010.
- [4] Zaini M.A.A., Okayama R., Machida M., "Adsorption of Aqueous Metal Ions on Cattle- manure- compost Based Activated Carbons", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, pp. 1119-1124, 2009.
- [5] World Health Organization, "Guidelines for drinking water quality: recommendations", World Health Organization, Geneva, 2008.
- [6] Hashemi Z., Sharififard H., Lashanizadegan A., "Grape stalks biomass as raw material for activated carbon production: synthesis, characterization and adsorption ability", *Materials Research Express*, Vol. 5, pp. 055603, 2018.
- [7] D'Amore A., "Special topics on materials science and technology –The Italian panorama", CRC Press, Leiden, 2009.

- [22] Fosso-Kankeu E., Mittal H., Waanders F., Sinha Ray S., "Thermodynamic Properties and Adsorption Behaviour of Hydrogel Nanocomposites for Cadmium Removal from Mine Effluents", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, pp. 151-161, 2017.
- [23] Bhunia P., Chatterjee S., Rudra P., De S., "Chelating Polyacrylonitrile Beads for Removal of Lead and Cadmium from Wastewater", *Separation and Purification Technology*, Vol. 193, pp. 202-213, 2018.
- [24] Bhanjana G., Dilbaghi N., Singhal N.K., Kim K.H., Kumar S., "Copper Oxide Nanoblades as Novel Adsorbent Material for Cadmium Removal", *Ceramic International*, Vol. 43(8), pp. 6075-6081, 2017.
- [25] Roushani M., Saedi Z., Baghelani Y.M., "Removal of cadmium ions from aqueous solutions using TMU-16-NH<sub>2</sub> metal organic framework", *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, Vol. 7, pp. 89-96, 2017.
- and Composite of Activated Carbon and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles", *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 51470-51482, 2015.
- [18] Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M., "Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density", *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, 2004.
- [19] Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K., "Investigation of Cr (VI) Adsorption on to Chemically Treated Helianthus Annuus: Optimization Using Response Surface Methodology", *Bioresource Technology*, Vol. 102. pp. 600-605, 2011.
- [20] Fischer R.A., "Statistical methods for research workers", *Oliver & Boyd*, London, 1925.
- [21] Aghababaei A., Ncibi M.C., Sillanpaa M., "Optimization Removal of Oxytetracycline and Cadmium from Contaminated Waters Using Chemically Activated and Pyrolyzed Biochars from Forest and Wood- processing Residues", *Bioresource Technology*, Vol. 239, pp. 28-36, 2017.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

H. Sharififard, R. Hayati, S. Hayati, *Silica monolith with mesopore structure: synthesize, characterization and application for cadmium removal from wastewater*, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 53(4) (2021): 1323-1338.

DOI: [10.22060/ceej.2019.16869.6380](https://doi.org/10.22060/ceej.2019.16869.6380)



