



جذب یون سریم (III) به وسیله‌ی MCM-41 عامل‌دار شده با گروه آمینوسیلان

حسین فقیهیان^{*}، سمیرا خونساری، شیما نصری نصرآبادی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

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

چکیده: در این پژوهش ماده‌ی مزوپروس MCM-41 با استفاده از CTAB به عنوان قالب و TEOS به عنوان منبع سیلیکا سنتز شد. به منظور افزایش ظرفیت جذب، سطح جاذب‌های سنتز شده با -۳-آمینو پروپیل تری متوكسی سیلان اصلاح شد. ساختار جاذب‌ها با استفاده از روش‌های BET، IR، XRD و TG-DTG بررسی شدند. از جاذب ۴۱ NH₂-MCM-41 برای حذف یون سریم (III) از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. اثر شرایط تجربی شامل pH، غلظت اولیه کاتیون، زمان تماس و دما بررسی شدند، و نیز بیشینه‌ی جذب در $pH = 6$ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: مزوپروس MCM-41، ظرفیت جذب، جاذب ۴۱ NH₂-MCM-41، سریم (III).

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

روش بررسی مواد آزمایش

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

سنتز MCM-41

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

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

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

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

اثر غلظت

برای بررسی اثر غلظت، ۱۰ مولول از سریم (III) در گستره غلظتی ۷۱۴-۰،۰۰۰۰۷۱۴ مولار و با حجم ۵۰ میلی‌لیتر در pH بهینه تهیه و در بطری‌های پلی اتیلن در تماس با جاذب اصلاح شده قرار داده شد. محلول‌های تهیه شده به مدت ۴۸ ساعت، در دماهی محیط در دستگاه تکان دهنده به هم زده شد. پس از گذشت زمان مورد نظر، جاذب جداسازی و غلظت سریم (III) در محلول اندازه‌گیری شد.

اثر زمان تماس

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

اثر دما

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

بحث و بررسی شناسایی نمونه‌ها

XRD

طیف‌های XRD نمونه‌های MCM-41 مرجع [۸] (a)، MCM-41 سنتز شده (b) و NH₂-MCM-41 (c)، در شکل ۱ نشان داده شدند. الگوی پراش پرتو X وابسته به نمونه MCM-41، یک خط طیفی قوی (۱۰۰) در ۲θ برابر ۲۵ و دو خط طیفی ضعیفتر (۱۱۰) و (۲۰۰) از خود نشان می‌دهد که نشان‌دهندهی وجود ساختار مزوپوری هگزاگونالی است. پس از تثبیت ۳-آمینو پروپیل تری متوكسی سیلان بر بستر مزوپوری MCM-41 الگوی پراش و در نتیجه تقارن ششگوشی کاملاً حفظ می‌شود. انحراف، پهن شدگی و کاهش شدت، شواهدی برای تثبیت ۳-آمینو پروپیل تری متوكسی سیلان بر بستر مزوپوری و در حفره‌ها و کانال‌های آن است [۸].

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

NH₂-MCM-41

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

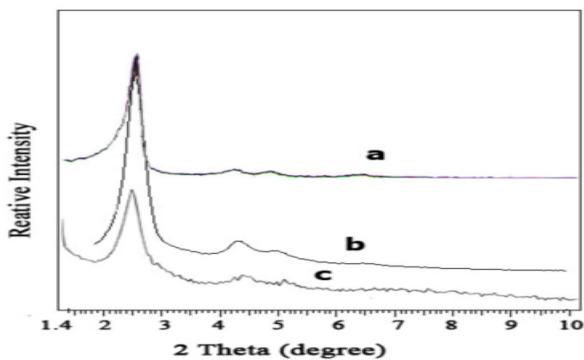
شناسایی نمونه‌ها

برای شناسایی جاذب سنتز شده، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها با دستگاه XRD D8ADVANCE ساخت شرکت بروکر و با استفاده از منبع مس با خط طیفی «K» با طول موج ۱۵۴۰۶ آنگستروم تهیه گردید. برای تهیه‌ی طیف‌های IR از دستگاه IR مدل Nicolet Impact-400 D ساخت شرکت Nicolet استفاده شد. بدین منظور هر نمونه به نسبت ۱:۱۰۰ با پودر KBr مخلوط شد و پس از آسیاب کردن و تهیه‌ی قرص، طیف فروسرخ نمونه‌ها در ناحیه $4000-4000\text{ cm}^{-1}$ به دیده شد. برای اندازه‌گیری سطح ویژه‌ی نمونه‌ها، از روش (BET) به وسیله جذب سطحی گاز Monosorb surface area analyzer استفاده شد. به منظور تهیه‌ی طیف تجزیه گرمایی نمونه‌ها با استفاده از جرم گرمایی مدل TA400 ساخت شرکت متler، فرآیند گرمادهی درباره‌ی دمایی $25-900^{\circ}\text{C}$ در فشار جو و با سرعت گرمادهی ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد در دقیقه و در محیط گاز ازت، انجام گرفت.

بررسی جذب

اثر pH

برای بررسی اثر pH، ۴ مولول با غلظت ۷۱۴ مولار از کاتیون سریم (III) با حجم ۵۰ میلی‌لیتر، در گستره‌ی ۲ pH تا ۶ تهیه کرده و در بطری‌های پلی اتیلنی در تماس با جاذب اصلاح شده قرار گرفت. محتويات ظرف به مدت ۴۸ ساعت در

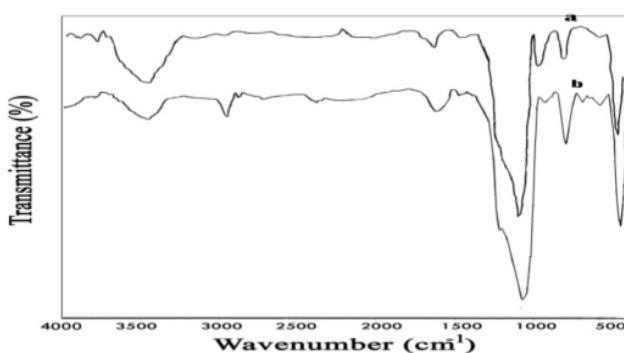
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (a) MCM-41 مرجع (b) MCM-41 سنتر شده و (c) NH₂-MCM-41

های جذبی موجود در ناحیه‌ی 1598cm^{-1} و 1650cm^{-1} به ارتعاش‌های خمثی گروه‌های NH گروه NH₂ آمینو سیلان مربوط است [۹]. بسامدهای جذبی موجود در نواحی 2878cm^{-1} و 2934cm^{-1} به زنجیر الکیل گروه‌های آمینو پروپیل وابسته است [۱۱].

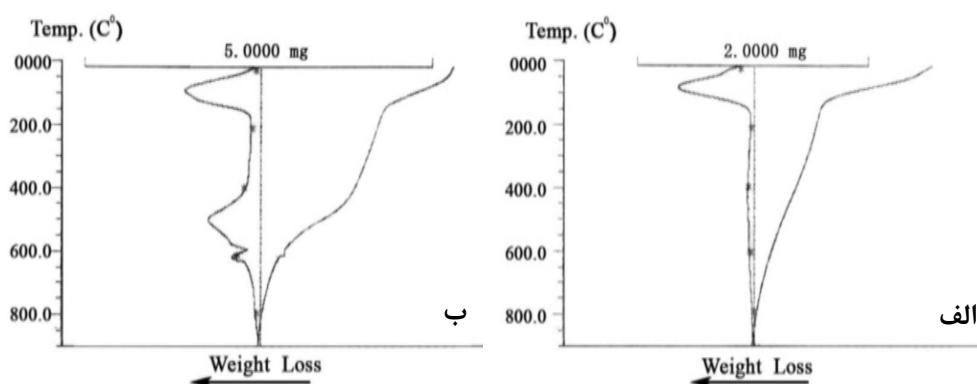
آنالیز گرمایی

در طیف آنالیز گرمایی نمونه‌ی MCM-41 پیش و پس از اصلاح (شکل ۳ الف، ب)، کاهش وزن نشان داده شده در دمای کمتر از 200°C به آب جذب سطحی شده و حلال باقی مانده روی سطح و حفره‌ها مزوپور است. خروج مواد آلی در نمونه‌ی اصلاح شده از دمای 400°C آغاز می‌شود و تا دمای 600°C ادامه می‌یابد و با توجه به عدم وجود گروه‌های آلی غیر از گروه آمینوسیلان در ترکیب NH₂-MCM-41 کاهش وزن در این دما را می‌توان به گروه‌های آمین تثبیت شده روی بستر نسبت داد. بنابراین نتایج حاصل از آنالیز گرمایی نیز تثبیت گروه آمین بر بستر MCM-41 را تایید می‌کند [۱۰].

FT-IR طیف‌های FT-IR ثبت شده در مورد جاذب MCM-41 و شکل اصلاح شده آن NH₂-MCM-41 در شکل ۲ نشان داده شده است. بسامدهای جذبی موجود در 467cm^{-1} و 810cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های خمثی Si-O-Si و ارتعاش‌های کششی متقارن MCM-41 Si-O-Si در شکل اصلاح شده آن است [۹]. بسامد جذبی موجود در 1093cm^{-1} با شانه پهن در 1200cm^{-1} ، به ارتعاش‌های کششی نامتقارن Si-O-Si وابسته است، با این تفاوت که در نمونه اصلاح شده این قله به سمت طول موج کمتر (1085cm^{-1}) جابه‌جا می‌شود. [۱۰]. بسامد جذبی موجود در ناحیه‌ی 3778cm^{-1} ناشی از ارتعاش‌های کششی Si-OH آزاد در نمونه‌ی MCM-41 است که در نمونه اصلاح شده محو شده است [۹]. بسامد جذبی پهن $3600\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های کششی هیدروژن‌های گروه‌های Si-OH در نمونه اصلاح نشده وابسته است [۹]. بسامد جذبی موجود در $3300\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های کششی گروه NH₂ آمینو سیلان مربوط می‌شود که با ارتعاش‌های کششی گروه Si-OH همپوشانی کرده است [۱۰، ۹]. بسامد-



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



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

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

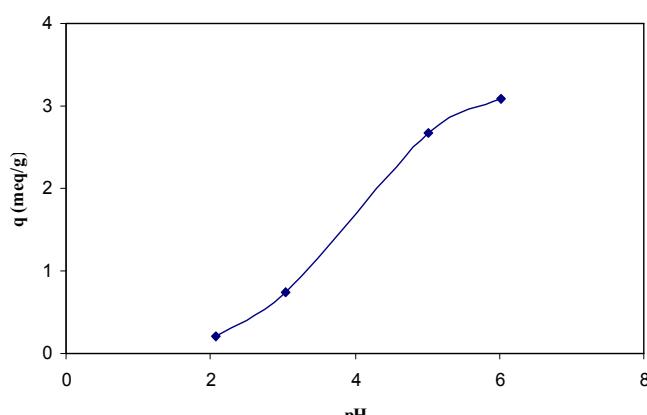
pH اثر

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

مساحت سطح ویژه‌ی نمونه‌ها با روش جذب- واجذب ازت و به کارگیری معادله BET، مساحت سطح ویژه‌ی نمونه‌ها قبل از اصلاح سطح و پس از آن اندازه‌گیری شد. مساحت سطح ویژه MCM-41 قبل از اصلاح سطح ۹۶۱ m^2/g و پس از اصلاح سطح ویژه ۱۹۸ m^2/g گزارش شد. این نتایج بیانگر کاهش چشمگیر در مساحت سطح ویژه پس از اصلاح سطح است که این کاهش مساحت سطح ویژه را می‌توان به دلیل قرار گرفتن گروه‌های NH_2 در منافذ سطح نمونه‌ها نسبت داد.

بررسی جذب

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



شکل ۴ تأثیر تغییرات pH بر روی میزان جذب سریم به وسیله‌ی $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ (حجم = ۵۰ mL، غلظت = ۱۰۰ mg/L، جاذب = ۰٪، زمان تماس = ۴۸ h).

بررسی بهوسيله‌ی جاذب اصلاح شده‌ی NH₂-MCM-41 را براساس نتایج تجربی نشان می‌دهند. براساس نتایج (جدول ۱) مقدار ضریب همبستگی برای تکدمای لانگمویر بیشتر از فروندلیچ بوده است، بنابراین جذب از تکدمای لانگمویر پیروی می‌کند. چنانکه ملاحظه می‌شود ظرفیت جذب بالای جاذب اصلاح شده یاد شده ناشی از تأثیرهای کمپلکس [همبافت] بین یون فلزی و گروه آمین موجود روی سطح اصلاح شده است.

بررسی پارامترهای ترمودینامیکی

برای محاسبه‌ی تغییرات آنتروپی (ΔS°) و تغییرات آنتالپی (ΔH°) وابسته به فرایندهای جذب مورد نظر، از معادله‌ی معروف وانت‌هووف به صورت رابطه‌ی زیر استفاده می‌شود [۱۳].

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

چنانکه این معادله نشان می‌دهد، یک رابطه خطی بین $\ln K_d$ و عکس دما وجود دارد. لذا اگر این خط مستقیم ترسیم شود، از روی ضریب زاویه‌ی و عرض از مبدأ آن می‌توان به ترتیب مقادیر ΔH° و ΔS° را محاسبه کرد (شکل ۱۰). با دقت در مقدار گرمای واکنش (جدول ۲)، ملاحظه می‌شود که در مورد جذب سریم (III) بهوسيله‌ی نمونه‌ی اصلاح شده، این مقدار ثابت است. یعنی فرایند جذب گرمگیر بوده است. همچنین منفی بودن انرژی آزاد گیبس دلیلی بر آن است که فرایند جذب گونه‌های بررسی شده، در شرایط کاری به کار گرفته شده، به طور خوبه‌خودی پیش می‌رود.

اثر غلظت

با افزایش غلظت سریم (III)، مقدار جذب افزایش یافته و در نهایت در حد مشخصی ثابت باقی می‌ماند (شکل ۵). این امر نشان دهنده‌ی آن است که با افزایش غلظت، تعداد کاتیون‌های MCM-41 قرار گرفته و تعداد برخوردهای موثر افزایش می‌یابد. در نهایت سطح جاذب از گونه‌ی جذب شونده اشباع شده و در واقع سطح جاذب به طور کامل با لایه‌ای از کاتیون سریم (III) پوشیده شده است و امکان اتصال‌های بیشتر سریم (III) با سطح جاذب از بین می‌رود.

اثر زمان تماس

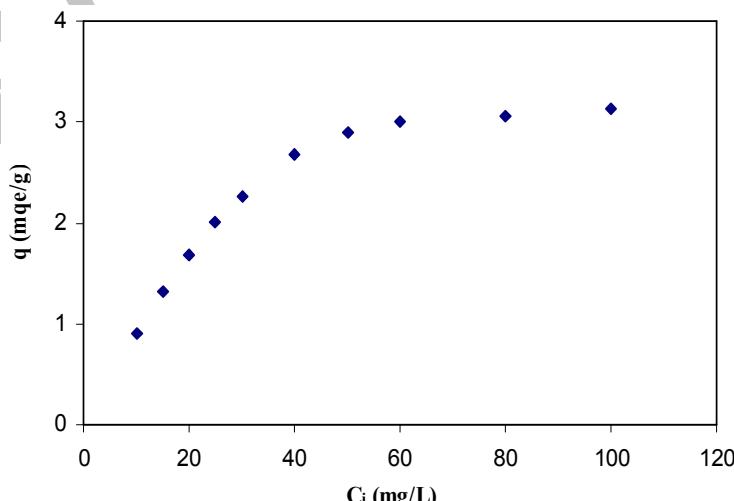
اثر زمان تماس روی میزان جذب سریم (III) بهوسيله‌ی NH₂-MCM-41 در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش می‌یابد و به حد ثابتی می‌رسد. ملاحظه می‌شود که پس از ۲۴ ساعت، میزان جذب در مقدار ثابتی متوقف می‌شود که نشانه‌ی برقراری تعادل کامل در فرایند جذب است.

اثر دما

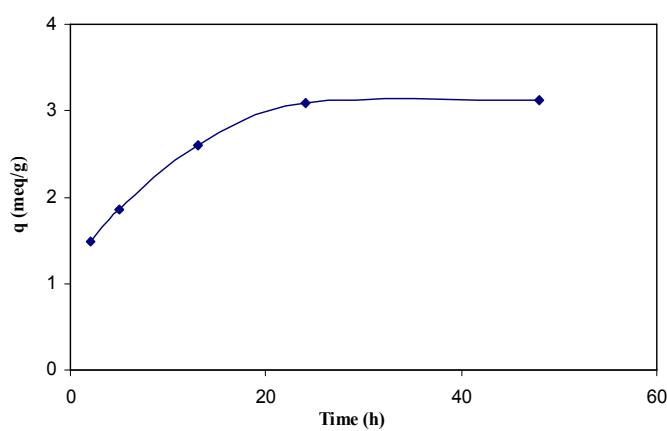
بررسی‌ها نشان می‌دهد که افزایش دمای محیط واکنش اثر مستقیمی بر روی میزان جذب دارد که این خود نشانه‌ی گرمگیر بودن فرآیند جذب سریم (III) بهوسيله‌ی جاذب NH₂-MCM-41 است (شکل ۷).

بررسی تک دماهای جذبی

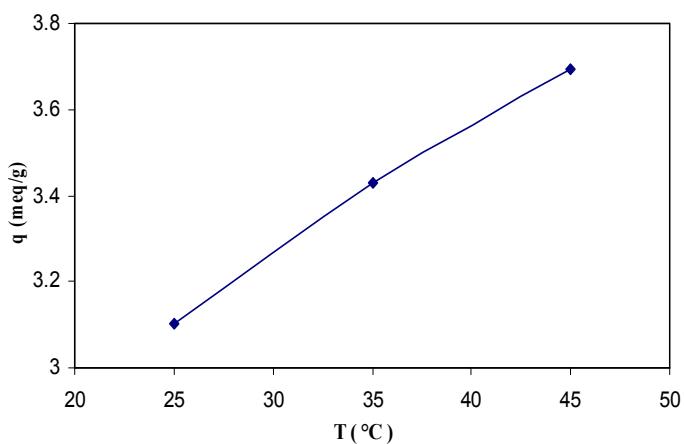
شکل ۸ و ۹ تک‌دهای لانگمویر و فروندلیچ کاتیون مورد



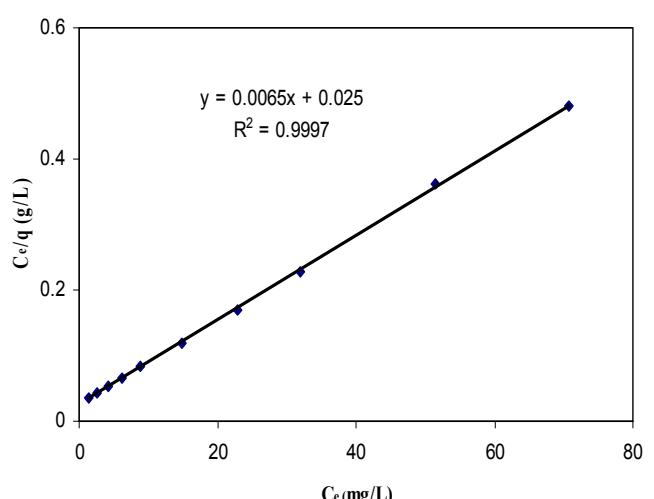
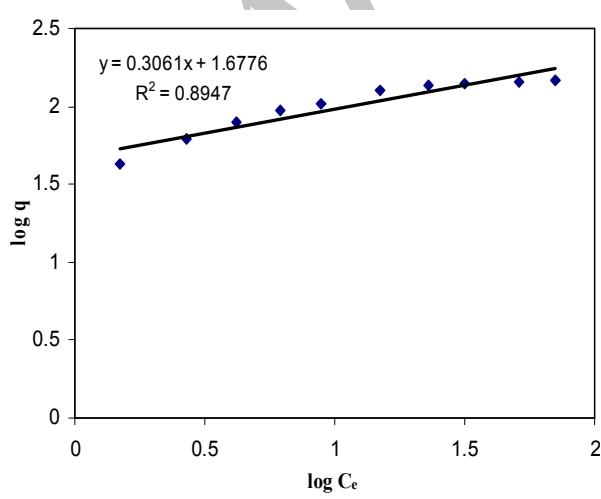
شکل ۵ تأثیر تغییرات غلظت بر میزان جذب سریم بهوسيله‌ی NH₂-MCM-4-4 (حجم ۵۰ mL، pH = ۶، زمان تماس = ۱۰ h، جاذب g = ۰.۵، h = ۴۸).



شکل ۶ تاثیر تغییرات زمان تماس روی میزان جذب سریم بهوسیله‌ی NH₂-MCM-41 .(جذب g = ۱۰۰ mg/L، pH = ۶، ۵۰ mL، حجم = ۱۰۰ h).



شکل ۷ تاثیر تغییرات دما روی میزان جذب سریم بهوسیله‌ی NH₂-MCM-41 .(جذب g = ۱۰۰ mg/L، pH = ۶، ۵۰ mL، حجم = ۱۰۰ h).

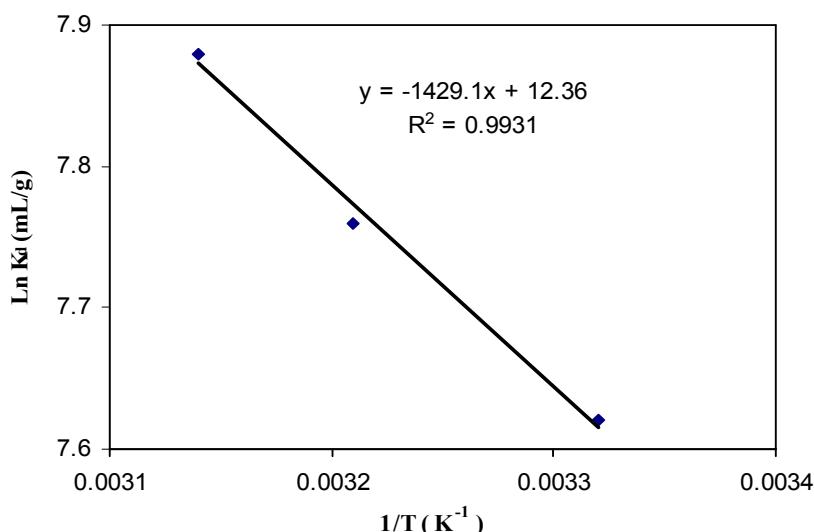


شکل ۹ تکدامی فروندیچ مربوط به جذب سریم.

شکل ۸ تکدامی d لانگمویر مربوط به جذب سریم.

جدول ۱ مقادیر ثابت‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب کاتیون سریم (III) به وسیله‌ی NH2-MCM-41

تک‌دمای فروندلیچ			تک‌دمای لانگمویر			جذب شونده	جاذب
R2	n	Kf ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	R2	b(L/mg)	q(mg/g)		
۰.۸۹۴۷	۳.۲۷	۴۷.۶۰	۰.۹۹۹۷	۰.۲۶۰	۱۵۳.۸۵	سریم	NH2-MCM-41



شکل ۱۰ تغییرات Ln Kd بر حسب ۱/T در جذب کاتیون سریم به وسیله‌ی NH2-MCM-41

جدول ۲ کمیت‌های ترمودینامیکی در مورد جذب کاتیون سریم (III) به وسیله‌ی NH2-MCM-41

ΔG°# (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔH° (kJ/mol)	جذب شونده	جاذب
-۱۸.۷۴	۱۰۲.۷۶	۱۱.۸۸	سریم	NH2-MCM-41

= ۲۵°C

مراجع

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

برداشت

با سنتر مزوپروس MCM-41 و اصلاح آن توسط گروه‌های آمینی، می‌توان جاذب مناسبی برای جذب سریم (III) تهیه کرد. این جاذب ظرفیت جذب مطلوبی از خود نشان می‌دهد. پیشینه جذب سریم (III) در pH = ۶ به دست آمد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه کاتیون و دما افزایش می‌یابد. همچنین زمان بهینه برای جذب کاتیون سریم (III) به وسیله‌ی جاذب سنتر شده ۲۴ ساعت انتخاب شد. پارامترهای لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب تعیین و مشخص شد که فرایند جذب از مدل لانگمویر پیروی کرده و ضریب همبستگی در حدود ۰.۹۹ بdst آمد. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب در شرایط بکار گرفته شده گرماگیر و خودبه‌خودی است.

- [9] Heidari A., Younesi H., Mehraban Z., “*Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by aminofunctionalized mesoporous and nano mesoporous silica*”, Chemical Engineering Journal 153 (2009) 70–79.
- [10] Bois L., Bonhomm  A., Ribes A., Pais B., Raffin G., Tessier F., “*Functionalized silica for heavy metal ions adsorption*”, Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 221 (2003) 221-230.
- [11] Koon F. L., King L. Y., Gordon M., “*Selective mesoporous adsorbents for Cr₂O₇²⁻ and Cu²⁺ separation*”, Microporous and Mesoporous Materials 100 (2007) 191-201.
- [12] Gueu S., Yao B., Adouby K., Ado G., “*Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree*”, International Journal of Environmental Science and Technology 4 (2007) 11-17.
- [13] Sari A., Soylak M., “*Equilibrium and thermodynamic studies of stearic acid adsorption on celtek clay*”, Journal of the Serbian Chemical Society 72 (2007) 485-494.
- and fission product elements by means of thermochromatography and fractional sublimation of their β -diketonates”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 136 (1989) 395-403.
- [5] Perez-Quintanilla D., Del Hierro I., Fajardo M., Sierra I., “*Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: Synthesis, characterization and employment for Hg (II) adsorption*”, Microporous and Mesoporous Materials 89 (2006) 58-68.
- [6] Kang T., Park Y., Choi K., Lee J. S., Yi J., “*Ordered mesoporous silica (SBA-15) derivatized with imidazol-containing functionalities as a selective adsorbent of precious metal ions*”, Journal of Materials Chemistry 14 (2004) 1043-1049.
- [7] Koon F. L., King L.Y., Gordon M., “*Efficient approach for Cd²⁺ and Ni²⁺ removal and recovery using mesoporous adsorbent with tunable selectivity*”, Environmental Science and Technology 41 (2007) 3329-3334.
- [8] Saad R., Hamoudi S., Belkacemi K., “*Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized mesoporous silicas*”, Journal of Porous Materials 15 (2008) 315-323.