

Removal of Heavy Metals from Water and Wastewater Using Nanoporous SBA-15 Adsorbents

M. Fatahi¹, L. Hajiaghababaei², A. R. Badiei³, M. R. Ganjali⁴, G. Mohammadi Ziarani⁵

1. MSc, Dept. of Chemistry, College of Science, Yadegar -e- Imam Khomeini (RAH) Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Chemistry, College of Science, Yadegar -e- Imam Khomeini (RAH) Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran (Corresponding Author) lhajiaghababaei@yahoo.com
3. Prof., Dept. of Inorganic Chemistry, School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran
4. Prof. Dept. Center of Excellence in Electrochemistry, School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran
5. Prof., Dept. of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran

(Received Feb. 12, 2020 Accepted July 18, 2020)

To cite this article:

Fatahi, M., Hajiaghababaei, L., Badiei, A. R., Ganjali, M. R., Mohammadi Ziarani, G. 2021. "Removal of heavy metals from water and wastewater using nanoporous SBA-15 adsorbents" Journal of Water and Wastewater, 32(1), 41-52. Doi: 10.22093/wwj.2020.201234.2989. (In Persian)

Abstract

Nowadays, provision of sanitary water is one of the main concerns of the world society, and heavy metals are one of the most important pollutants in water resources. Heavy metals, including copper, can enter the food chain and the body of living organisms and can affect humans through toxic and carcinogenic effects. Therefore, in this study, nanoporous SBA-15 functionalized with di and tetra carboxylic acid was synthesized and used for remove copper ions from aqueous solutions. The adsorbents were characterized by scanning electron microscopy, N₂ adsorption-desorption measurements and infrared spectroscopy for investigation of porosity and functional groups of mesoporous silica. Flame atomic absorption spectroscopy was used for determination of ions. Effective parameters on removal process including amount of adsorbent, contact time, pH of solution and presence of other metal ions in the medium, were evaluated and optimized. The best removal efficiency with di and tetra carboxylic acid functionalized SBA-15 was obtained at pH>5 with 10 mg of adsorbent in the stirring time of 15 minutes. The recovery of copper from adsorbents was done with 20 ml solution of nitric acid (3 mol/L). Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were evaluated for both adsorbents. According to the Langmuir model, the maximum adsorption capacity of 232.56 and 93.46 mg of copper per gram of adsorbent and correlation coefficients (R²) of 0.857 and 0.9688 for di and tetra carboxylic acid functionalized SBA-15 were obtained, respectively. But, the correlation coefficients (R²) obtained from the fitting of the data using the Freundlich isotherm were 0.991 and 0.972 for di and tetra carboxylic acid functionalized SBA-15 silicas, respectively, which indicates that this model is suitable to explaining the behavior of copper adsorption on both adsorbents. Finally, the removal of copper from real wastewater samples was performed. The results indicate that nanoporous SBA-15 silicas functionalized with di and tetra carboxylic acid are desirable adsorbents for copper ions removal.

Keywords: SBA-15 Functionalized with Di and Tetra Carboxylic Acid, Copper, Removal, Flame Atomic Absorption Spectroscopy, Wastewater Sample.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۱، صفحه: ۴۱-۵۲

حذف فلزات سنگین از آب و پساب با استفاده از جاذب‌های نانومتخلخل SBA-15

مریم فتاحی^۱، لیلا حاجی آقابابائی^۲، علیرضا بدیعی^۳، محمدرضا گنجعلی^۴، قدسی محمدی زیارانی^۵

۱- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری،

دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری،

دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

(نویسنده مسئول) lhajiaghhababaei@yahoo.com

۳- استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم،

دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴- استاد، مرکز عالی الکتروشیمی،

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۵- استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

پذیرش ۹۹/۴/۲۸

(دریافت ۹۸/۱۱/۲۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

فتاحی، م.، حاجی آقابابائی، ل.، بدیعی، ع. ر.، گنجعلی، م. ر.، محمدی زیارانی، ق.، ۱۴۰۰، "حذف فلزات سنگین از آب و پساب با استفاده از جاذب‌های

نانومتخلخل SBA-15" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۱)، ۴۱-۵۲. Doi: 10.22093/wwj.2020.219665.2989

چکیده

امروزه تأمین آب بهداشتی یکی از دغدغه‌های اساسی جامعه جهانی است و فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های منابع آب هستند. فلزات سنگین از جمله مس می‌توانند به زنجیره غذایی و بدن موجودات زنده وارد شوند و انسان را تحت تأثیر عوارض سمیت و سرطان‌زایی قرار دهند. بنابراین در این پژوهش، SBA-15 نانومتخلخل عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید سنتز شدند و برای حذف یون‌های مس از محلول‌های آبی استفاده شدند. جاذب‌ها با روش‌های تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، جذب- و جذب گاز نیتروژن و طیف‌سنجی FTIR برای بررسی تخلخل و گروه‌های عاملی سیلیکای مزوپوری شناسایی شدند. اندازه‌گیری غلظت یون‌ها با روش طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای انجام شد. پارامترهای مؤثر بر فرایند حذف چون مقدار جاذب، زمان تماس، pH محلول و حضور سایر یون‌های فلزی در محیط ارزیابی و بهینه شد. بهترین کارایی حذف به‌وسیله جاذب‌های SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید، در $pH > 5$ و با مقدار ۱۰ میلی‌گرم جاذب بعد از ۱۵ دقیقه به‌دست آمد. بازیابی مس از جاذب‌ها با ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۳ مولار انجام شد. داده‌های جذب با استفاده از ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ برای هر دو جاذب تجزیه و تحلیل شدند. بر اساس مدل لانگمیر، ماکسیمم ظرفیت جذب ۲۳۲/۵۶ و ۹۳/۴۶ میلی‌گرم مس به‌ازای هر گرم جاذب و ضرایب هم‌بستگی برابر ۰/۸۵۷ و ۰/۹۶۸ به ترتیب برای SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید به‌دست آمد. اما ضرایب هم‌بستگی به‌دست آمده از برازش داده‌ها با استفاده از ایزوترم فروندلیچ برای SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید به ترتیب برابر ۰/۹۹۱ و ۰/۹۷۲ بود که نشان‌دهنده مطلوب بودن این مدل در تشریح رفتار جذب مس بر روی هر دو جاذب است. در نهایت، حذف مس از نمونه‌های پساب واقعی انجام شد. نتایج نشان داد که هر دو نانومتخلخل SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید، جاذب‌های مناسبی برای حذف یون‌های مس است.

واژه‌های کلیدی: SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید، مس، حذف، طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای، نمونه پساب

۱- مقدمه

بعضی از این جاذبها ممکن است به طور مؤثر یونها را جذب کنند اما روشهای تهیه آنها طولانی است و شرایط کنترل سختی دارند، اما در چند سال اخیر فناوری نانو رشد امیدبخش داشته و تبدیل به یکی از مهمترین فناوریهای قرن شده است. این مسئله باعث شده است که به سوی مرحله بهره‌برداری از این فناوری حرکت کنیم. با استفاده از مواد نانو ساختار می‌توان کارهای زیادی در حفظ محیط‌زیست انجام داد که از جمله می‌توان به حذف رنگ‌زها (Hajiaghatabaei et al., 2017, Hajjalifard et al., 2017), حذف آلاینده‌های آلی (Zahedniya et al., 2018, Habibi et al., 2017), and فلزات سنگین (Arab et al., 2018, Ghazi Tabatabaei, 2018) اشاره کرد. یکی از پرکاربردترین نانومواد SBA-15 است که ماده‌ای نانومتخلخل با حفره‌های شش ضلعی تقریباً لانه زنبوری است. این ترکیب دارای خواصی مانند سطح ویژه زیاد، بزرگی اندازه حفرات، شکل منظم و یکنواختی اندازه حفره‌ها است (Neo et al., 2012) که سبب افزایش ظرفیت جذب آن و تکرارپذیری نتایج اندازه‌گیری می‌شوند. از سوی دیگر، عامل‌دار کردن نانومتخلخل‌ها اغلب می‌تواند گزینش‌پذیری حفره‌ها را برای ورود و آزادسازی گونه‌ها کنترل کند (Saadat et al., 2019, Zhang et al., 1994, Hajiaghatabaei et al., 2012).

این خصوصیات باعث می‌شود که ترکیبات نانومتخلخل با گروه‌های عاملی خاص بسیار مورد توجه پژوهشگران باشند. در این راستا، تلاش شد روشی عالی برای حذف سریع مس با استفاده از دو جاذب نانومتخلخل SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی‌کربوکسیلیک اسید و تتراکربوکسیلیک اسید ارائه شود. این پژوهش، اولین کاربرد SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تتراکربوکسیلیک اسید برای حذف مس است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده

سورفکتانت تری‌بلوک کوپلیمر P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) و ان- (۲-آمینو اتیل) -۳-آمینو پروپیل تری‌متوکسی سیلان^۱ از شرکت آلدریچ^۲، پیش‌ماده معدنی سیلیس‌دار تترا اتیل ارتو

جمعیت جهان در حال افزایش و منابع آب آشامیدنی رو به کاهش است، بنابراین ممکن است جهان در آینده با مشکل کمبود آب مواجه شود. افزایش مصرف آب و کمبود منابع آب سالم، سبب شده است تا تأمین آب بهداشتی به یکی از دغدغه‌های اساسی جامعه جهانی تبدیل شود. از بین آلاینده‌های متفاوتی که از طریق فاضلاب‌های مختلف صنعتی در محیط‌زیست تخلیه می‌شوند، فلزات سنگین اهمیت ویژه‌ای دارند. فلزات سنگین از جمله مس به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند تجمع‌پذیری در بافت‌ها، تجزیه‌ناپذیری و سمیت با راهیابی به زنجیره غذایی و بدن موجودات زنده، در نهایت انسان را تحت تأثیر عوارض سمیت، سرطان‌زایی و اثرات ژنتیکی کوتاه‌مدت و بلندمدت قرار می‌دهند. علی‌رغم اینکه مقدار کم Cu^{2+} برای انسان و گیاه و حیوان ضروری است، مقدار زیادتر آن سمی و مضر است. بنابراین تصفیه و حذف این فلز از فاضلاب‌ها قبل از تخلیه به محیط‌زیست ضروری است. برای حذف فلزات سنگین روش‌های مختلف فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی قابل‌کاربرد هستند.

از روش‌های متداول می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی با آهک و سود، فرایند تبادل یون، اکسیداسیون و احیای شیمیایی، جذب سطحی، الکترودیالیز و فرایندهای غشایی اشاره کرد. اغلب روش‌های ذکر شده، گران‌قیمت هستند و به سرمایه‌گذاری زیاد برای ساخت و بهره‌برداری نیاز دارند و در بسیاری موارد با کمک این روش‌ها امکان دستیابی به استانداردهای قانونی تخلیه پساب وجود ندارد. در ضمن بعضی از این فناوری‌ها در جایی که غلظت فلزات سنگین زیاد است کاربرد دارند و اگر غلظت فلزات سنگین در فاضلاب کم باشد، این تکنولوژی‌ها اثربخشی لازم را نخواهند داشت. در این بین، جذب سطحی یکی از پرترف‌دارترین روش‌ها است. جاذب‌های مختلفی برای استخراج و یا حذف فلزات سنگین استفاده شده‌اند. از جمله برگ‌های چای سبز (Zahedniya and Ghazi Tabatabaei, 2018, Kimura et al., 1986), آفتاب‌گردان و ذرت (Abdollahi Garekand et al., 2019), سلولز (Burba and Willmer, 1983), سیلیکاژل (Kubota et al., 1987) شیشه سیلان‌نیز شده (Taguchi et al., 1983) و فوم‌های پلی‌تیواتر (Khan and Chow, 1986).

¹ Aminoethyl Amino Propyl Silane (AAPS)

² Aldrich

(Bahrami et al., 2015, Bahrami et al., 2014). سپس ۰/۱ گرم نانولوله SBA-15 در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول بدون آب پخش شد و تا دمای ۸۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. ۱ میلی‌لیتر AEPS طی ۲ دقیقه و همراه با هم زدن محلول، قطره قطره اضافه شد. مخلوط تحت شرایط رفلکس برای ۶ ساعت هم زده شد. رسوب SBA-15 آمین‌دار (SBA-15-N4 و SBA-15-N2) به‌وسیله سانتریفوژ جمع‌آوری شد و با اتانول شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک شد.

در مرحله بعد، ماده نانولوله SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های کربوکسیلیک بر اساس روش‌های گزارش شده سنتز شد (Bahrami et al., 2015). برای این منظور مقدار ۰/۱ گرم SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی در ۲۵ میلی‌لیتر اتانول حاوی ۵ میلی‌مول برمواستیک اسید پخش شد. مخلوط به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس هم زده شد. پس از آن محصولات جامد یعنی نانولوله SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید (SBA-15-C2 و SBA-15-C4) به‌وسیله سانتریفوژ جمع‌آوری شد و با اتانول شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک شد.

۲-۴- استخراج مخلوط یون‌ها با جاذب

در مرحله اول این پژوهش، گزینش‌پذیری دو جاذب SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید بررسی شد. به این منظور مقدار ۲۰ میلی‌گرم از هر جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۳ میلی‌گرم در لیتر یون‌های مس، روی، نقره، منگنز، کادمیم، نیکل و منیزیم اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و سپس از روی کاغذ صافی عبور داده شد. در نهایت غلظت یون‌ها در محلول زیر صافی به روش طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای^۶ تعیین شد و کارایی استخراج محاسبه شد.

۲-۵- استخراج و بازیابی مس

به ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۳ میلی‌گرم در لیتر نسبت به Cu^{2+} مقدار مناسب جاذب SBA-15 عامل‌دار شده اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و سپس از روی کاغذ صافی عبور داده

سیلیکات^۱، اتانول، N,N دی متیل فرمامید^۲، سوکسینیک انیدرید، اسید کلریدریک ۳۵٪،^۳ آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان^۴ و [۲-۲-آمینو اتیل آمینو) آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان^۴ همگی از شرکت مرک^۵ تهیه شدند. جاذب نانومتخلخل SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید بر طبق روشی که قبلاً گزارش شده بود (Habibi et al., 2017, Bahrami et al., 2015) سنتز شد. نمک نیترات عناصر مختلف چون مس، سرب، کروم، منگنز، منیزیم، کلسیم، نیکل، کبالت، کادمیم، نقره، آهن و روی همگی از شرکت مرک تهیه شدند. محلول غلیظ مس و سایر یون‌ها به غلظت ۱۰۰۰ mg/L با حل کردن مقدار کافی از نمک آنها در آب مقطر تهیه شد. غلظت‌های رقیق‌تر موردنیاز با رقیق‌سازی این محلول‌ها تهیه شدند.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها از دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای (Flame-AAS) مدل AA-67/G، ساخت شرکت PG کشور انگلستان، استفاده شد. مس در طول موج ۳۲۴/۷ نانومتر و عرض شکاف ۰/۴ و شدت جریان لامپ ۵ آمپر با شعله هوا-استیلن اندازه‌گیری شد. سایر کاتیون‌ها نیز در طول موج‌های پیشنهادی شرکت سازنده دستگاه اندازه‌گیری شدند. برای بررسی ساختار مواد متخلخل سنتز شده، دستگاه جذب-وا جذب نیتروژن مدل Belsorp Mini II ساخت کشور ژاپن استفاده شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی که بر روی سطح مزوپور قرار گرفته‌اند از دستگاه IR مدل EQUINOX 55 شرکت BRUKER آلمان استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه Oxford LEO STEM 1455V تهیه شد (Kanani et al., 2018).

۲-۳- سنتز SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا

کربوکسیلیک اسید

ابتد نانولوله SBA-15 مطابق گزارش‌های قبلی با استفاده از سورفکتانت P123 و پیش ماده معدنی سیلیس دار TEOS سنتز شد

¹ Tetraethyl Ortho Silicate (TEOS)

² Di Methyl Formimide (DMF)

³ Amino Propyltriethoxy Silane (APS)

⁴ Amino Ethyl Propyltrimethoxy Silane (AEPS)

⁵ Merck

⁶ Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS)

اسید، ایزوترم‌های جذب نیتروژن نوع چهارم (IV) تغییرناپذیر با حلقه هیستریسیس از نوع H₁ را نشان می‌دهند. موقعیت حلقه در ناحیه P/P₀ ۰/۶ تا ۰/۸۵ به نمونه‌هایی که حفره‌های متوسط سیلندری با توزیع سایز حفره باریک دارند برمی‌گردد. جابه‌جایی در موقعیت حلقه هیستریسیس به فشارهای نسبی کم وجود دارد که ناشی از حضور گروه‌های آلی داخل کانال‌های مزوحفره است. همچنین یک کاهش در حجم گاز نیتروژن جذب شده بعد از قرار گرفتن گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک روی سطح دیده می‌شود. این موضوع اصلاح کانال‌های لوله‌ای را نسبت به SBA-15 اولیه نشان می‌دهد. توزیع اندازه حفرات بر اساس شاخه واجذب ایزوترم‌های جذب- واجذب با روش BJH محاسبه شد. با توجه به منحنی‌های توزیع اندازه حفرات در شکل ۲-ا، توزیع اندازه حفره باریکی برای SBA-15 اصلاح‌شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک مشاهده می‌شود. یکنواختی مزوپوری در این نمونه‌های اصلاح‌شده قابل مقایسه با SBA-15 است و نشان می‌دهد ساختار دیواره معدنی اولیه حفظ شده است. مطابق با نتایج ارائه شده در جدول ۱، سطح ویژه، حجم حفره و قطر حفره SBA-15 با اصلاح و عامل‌دار شدن سطح حفره‌ها کاهش یافته است.

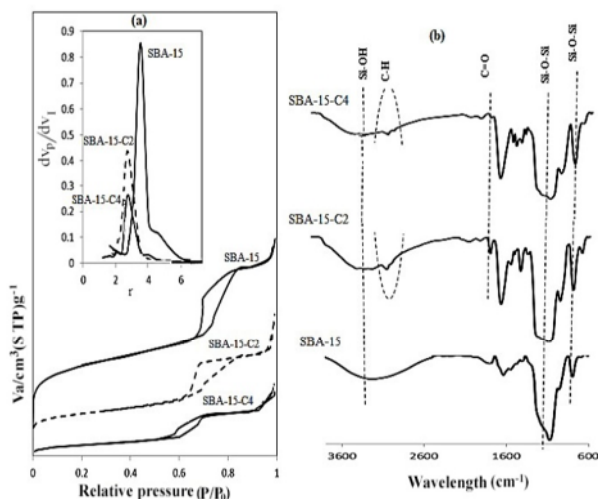


Fig. 2. a) N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curve and b) FTIR spectra of SBA-15 and functionalized SBA-15

شکل ۲-ا) ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن و منحنی اندازه توزیع حفرات و (b) طیف‌های مادون قرمز SBA-15 و SBA-15 عامل‌دار

شد. در نهایت کاغذ صافی با ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۳M شسته شد و غلظت یون Cu²⁺ در محلول زیر صافی و محلول بازیابی به روش طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای تعیین شد. درصد حذف مس به وسیله معادله ۱ مشخص شد

$$\% R = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

که در آن

%R درصد حذف یون مس و C₀ و C_t غلظت اولیه و نهایی مس است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی جاذب نانومتخلخل SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید

تصویر SEM ماتریکس معدنی که در شکل ۱ ارائه شده است، ساختار لوله مانند با ابعاد ۱۰۰ نانومتر در یک میکرومتر را نشان می‌دهد.

ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها به وسیله ایزوترم‌های جذب- واجذب نیتروژن ارزیابی شده است (شکل ۲-ا). SBA-15 اصلاح نشده و اصلاح شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک

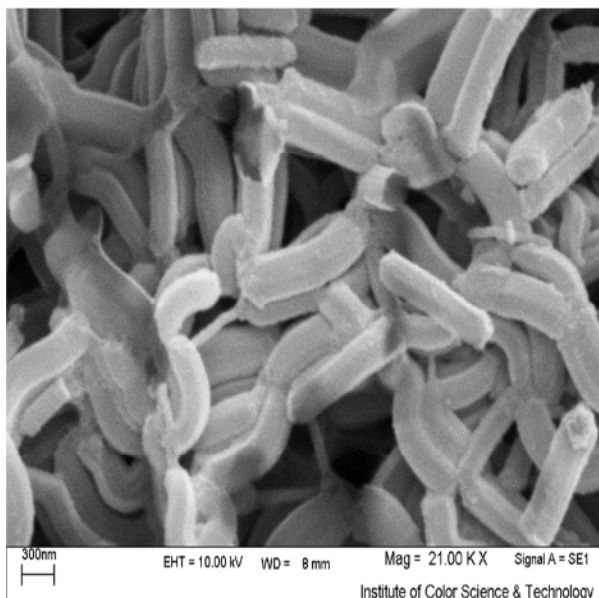


Fig. 1. SEM image of SBA-15 nanorods
 شکل ۱- تصویر SEM نانولوله SBA-15

جدول ۱- خواص ساختاری SBA-15 و SBA-15 عامل دار شده با اسید کربوکسیلیک

Table 1. Textural properties of the SBA-15 and carboxylic acid functionalized SBA-15

Sample	Specific surface area (S _{BET}) (m ² g ⁻¹)	Pore volume (V _p) (cm ³ g ⁻¹)	Pore diameter (D _p) (nm)
SBA-15	1010	1.270	7.06
SBA-15-C2	169	0.405	5.40
SBA-15-C4	127	0.115	4.20

یون‌های مختلف با استفاده از دو جاذب را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که جاذب‌های SBA-15 عامل دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید قادر به جذب تمام یون‌های مورد بررسی هستند و گزینش پذیری پایینی دارند اما چون بیشترین کارایی حذف برای مس است، بنابراین در ادامه کار، بررسی‌ها بر روی یون مس انجام شد.

۳-۳- بررسی اثر مقدار جاذب بر کارایی حذف مس

مقدار جاذب از جمله مشخصه‌های مهم در روند استخراج فلزات است. مقدار کم جاذب توانایی برای استخراج فلزات را کاهش می‌دهد و از طرفی مقدار زیاد جاذب بدون تأثیر بر کارایی استخراج، مقدار مصرف جاذب را بالا می‌برد. به منظور بررسی اثر مقدار جاذب در بازدهی استخراج یون مس مقدار متفاوت از جاذب‌های عامل دار در تماس با ۱۵ میلی‌لیتر از محلول مس با غلظت ۳mg/L قرار گرفت و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس برای جدایی محلول از جاذب، محلول از روی کاغذ صافی عبور داده شد. با اندازه‌گیری مقدار جذب محلول‌های زیر صافی، غلظت باقیمانده یون مس و در نهایت کارایی حذف محاسبه شد. طبق نتایج به دست آمده در شکل ۴ مقدار ۱۰ میلی‌گرم جاذب، حداقل مقدار جاذب است که می‌تواند حداکثر کارایی حذف را فراهم کند. این اثر می‌تواند به دلیل سطح ویژه زیاد جاذب باشد که باعث می‌شود حتی در مقدار کم جاذب، مکان‌های جذب در دسترس یون‌ها بالا باشد. در بررسی‌های بعدی از مقدار ۱۰ میلی‌گرم جاذب استفاده شد.

۳-۴- بررسی اثر زمان تماس بر کارایی حذف مس

زمان تماس محلول با جاذب از عوامل مهم تأثیرگذار بر کارایی استخراج است. برای یافتن زمان مناسب برای دستیابی به یک استخراج کمی، محلول ۳ میلی‌گرم در لیتر نسبت به مس تهیه شد و

شکل ۲-b طیف‌های FTIR نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. در تمام موارد، ارتعاشات مواد سیلیسی به عنوان مثال ارتعاش کششی گروه‌های سیلانول در ۳۴۰۰ cm⁻¹ و ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si در حدود ۸۰۰ cm⁻¹ و ۱۱۰۰ cm⁻¹ دیده می‌شود (Bahrami et al., 2015). نوار حدود ۱۵۵۵ cm⁻¹ هم مربوط به حضور گروه‌های COOH- پیوند خورده است (Vallet-Regi et al., 2007). نمونه‌های عامل دار شده همچنین نوارهایی در ۲۸۵۰ cm⁻¹ و ۲۹۳۰ cm⁻¹ را نشان می‌دهند که به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H گروه‌های متیلن مربوط است.

۲-۳- بررسی گزینش پذیری جاذب‌ها

برای مشخص کردن گونه‌ای که بهترین برهم‌کنش را با دو جاذب SBA-15 عامل دار شده با گروه‌های دی و تترا کربوکسیلیک اسید دارد، غلظت یون‌ها در محلول‌های حاوی مخلوط یون‌ها که در تماس با دو جاذب بودند اندازه‌گیری شد. شکل ۳ کارایی استخراج

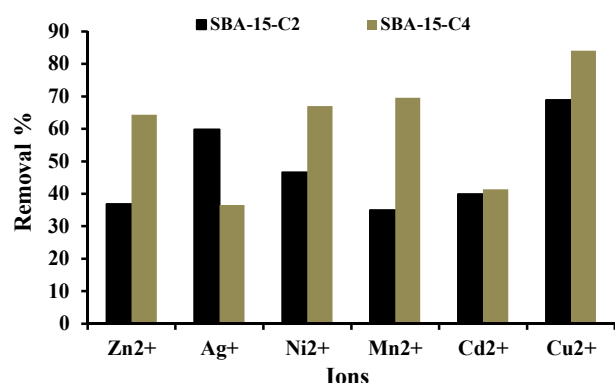


Fig. 3. Selectivity of S functionalized BA-15 with di (SBA-15-C2) and tetra carboxylic acid (SBA-15-C4) شکل ۳- گزینش پذیری SBA-15 عامل دار شده با گروه‌های دی (SBA-15-C2) و تترا کربوکسیلیک اسید (SBA-15-C4)

محلول‌ها با استفاده از اسید نیتریک و سدیم هیدروکسید در pH های مختلف تنظیم شدند. سپس به هر یک از محلول‌ها ۱۰ میلی‌گرم جاذب SBA-15 عامل‌دار شده اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. محلول‌ها از روی کاغذ صافی عبور داده شدند و غلظت یون‌های مس در محلول‌های زیر صافی به وسیله طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای تعیین شد.

نتایج این بررسی که در شکل ۶ نمایش داده شده است مشخص کرد که بیشترین کارایی حذف یون مس به وسیله هر دو جاذب پیشنهادی در مقدار $pH > 5$ امکان‌پذیر است. کاهش درصد استخراج آنالیت در pH های پایین‌تر می‌تواند به علت پروتون‌دار شدن گروه‌های کربوکسیلیک اسید و آمینی در ساختار جاذب باشد که نتیجه آن کاهش برهم‌کنش جاذب و کاتیون مس است.

۳-۶- بررسی اثر حضور سایر یون‌ها بر کارایی حذف

به منظور بررسی اثر یون‌های مختلف بر کارایی استخراج مس، به ۱۵ میلی‌لیتر محلول حاوی ۳ میکروگرم از مس و غلظت مشخصی از یک یون دیگر، ۱۰ میلی‌گرم جاذب اضافه شد. سپس یون‌های مس در این محلول‌ها در شرایط بهینه استخراج و اندازه‌گیری شدند. در جدول ۲ نتایج حاصل از این بررسی ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهند که تا غلظت قابل توجهی از سایر یون‌ها، مزاحمت جدی برای حذف مس به وسیله دو جاذب SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی کربوکسیلیک اسید و تتراکربوکسیلیک اسید مشاهده نمی‌شود و کارایی حذف در مقدار حداکثر حاصل شده در شرایط بهینه باقی می‌ماند.

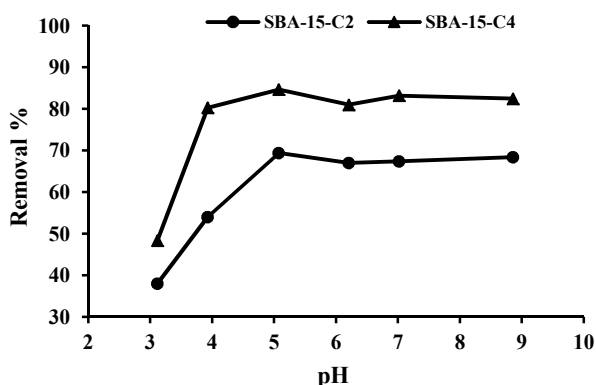


Fig. 6. Effect of pH on the removal efficiency of copper

شکل ۶- اثر pH بر کارایی حذف مس

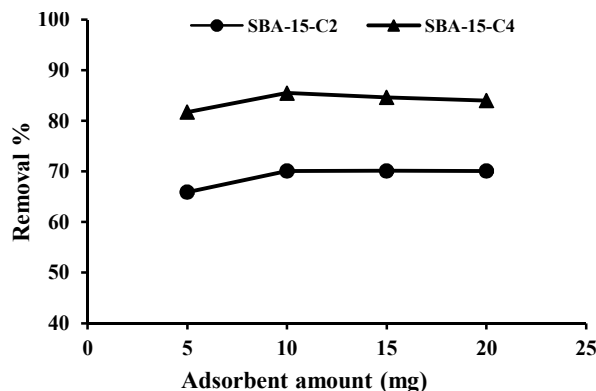


Fig. 4. Effect of amount of adsorbent on the removal efficiency of copper

شکل ۴- تاثیر مقدار جاذب بر کارایی حذف مس

۱۵ میلی‌لیتر از آن با ۱۰ میلی‌گرم جاذب SBA-15 عامل‌دار در زمان‌های مختلف بین ۵ تا ۳۰ دقیقه تماس داده شد. پس از عبور محلول از روی کاغذ صافی، غلظت یون مس در محلول زیر صافی به وسیله اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای تعیین شد. طبق نتایج که در شکل ۵ نمایش داده شده‌اند، بیشترین کارایی حذف یون‌های مس با هر دو جاذب، در زمان کوتاه ۱۵ دقیقه امکان‌پذیر است. این نتایج دسترس‌پذیری خوب مکان‌های فعال جاذب و برهم‌کنش نسبتاً قوی بین یون‌های مس و دو جاذب SBA-15 عامل‌دار شده را تأیید می‌کند.

۳-۵- بررسی اثر pH محلول بر کارایی حذف مس

برای بررسی اثر pH بر جذب یون مس، ابتدا تعدادی محلول به حجم ۱۵ میلی‌لیتر حاوی ۳ میلی‌گرم در لیتر یون مس تهیه شد. این

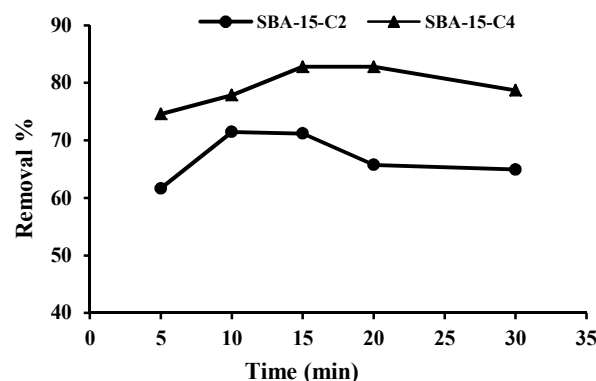


Fig. 5. Effect of contact time on the removal of copper

شکل ۵- اثر زمان تماس بر کارایی حذف مس

جدول ۲- حذف یون مس از مخلوط دوتایی

Table 2. Removal of copper ion from binary mixtures^a

Diverse ions	Amount taken(μg)	%Removal with SBA-15-C2	%Removal with SBA-15-C4
Zn ²⁺	450	69 (0.9) ^a	80 (1.0)
Cd ²⁺	300	61 (1.1)	82 (0.9)
Cd ²⁺	150	70 (0.7)	82 (0.8)
Ag ⁺	150	69 (0.9)	81 (1.2)
Ni ²⁺	150	69 (1.3)	82 (0.8)
Mn ²⁺	150	70 (1.1)	80 (0.7)
Mg ²⁺	300	71 (0.9)	81 (1.3)

^a Values in parentheses are RSDs based on three replicate analysis.

منحنی هم‌دمای جذب سطحی از بررسی تعادلی به دست می‌آید که میان آنالیت و تک لایه‌ای که به‌طور ناتمام تشکیل یافته، برقرار شده است. شکل خطی معادله لانگمیر می‌تواند به‌صورت معادله ۳ تعریف شود (Langmuir, 1916)

$$C_e/q_e = k_d/q_m + C_e/q_m \quad (3)$$

که در آن

q_m حداکثر فضای موجود برای جذب یا ظرفیت جذب، C_e غلظت تعادلی، k_d ثابت تفکیک و q_e مقدار آنالیت جذب‌شده بر واحد وزن جاذب است. طبق این معادله، اگر تغییرات C_e/q_e نسبت به C_e رسم شود، خطی خواهد بود که از شیب آن q_m و از عرض از مبدأ آن k_d را می‌توان به دست آورد.

پارامترهای ایزوترم لانگمیر در جدول ۳ آمده است. بر اساس این مدل، ماکسیمم ظرفیت جاذب‌ها به ترتیب ۲۳۲/۵۶ و ۹۳/۴۶ میلی‌گرم مس به ازای هر گرم SBA-15-C4 و SBA-15-C2 محاسبه شد، اما وضعیت خطی ایزوترم جذبی لانگمیر، $R^2=0.857$ برای SBA-15-C2 و $R^2=0.968$ برای SBA-15-C4 نشان‌دهنده عدم تبعیت پدیده جذب سطحی از الگوی لانگمیر است.

مدل فروندلیچ با فرض جذب روی سطوح غیریکنواخت همراه با برهم‌کنش بین مولکول‌های حل‌شونده و توزیع غیریکنواخت گرمای جذب بر سطح مشتق شده است. ایزوترم فروندلیچ به شکل لگاریتمی به‌صورت خطی بر اساس معادله ۴ در می‌آید (Freundlich, 1906)

$$\text{Log}q_e = \text{Log}k_f + \frac{1}{n_f} \text{Log}C_e \quad (4)$$

۳-۷- بازیابی یون مس از سطح دو جاذب SBA-15 عامل‌دار

به‌منظور بررسی امکان واجذب و بازیابی یون مس از سطح دو جاذب SBA-15 عامل‌دار شده، استخراج در شرایط بهینه انجام شد و سپس جاذب با حجم مختلف از محلول‌های اسید نیتریک ۳M شسته شد و غلظت یون مس در محلول شوینده تعیین شد. نتایج این بررسی نشان داد که بیشترین کارایی بازیابی یون مس از هر دو جاذب SBA-15 عامل‌دار با گروه‌های دی و تتراکربوکسیلیک اسید با حداقل حجم ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۳M حاصل می‌شود.

۳-۸- منحنی‌های هم‌دمای جذب سطحی

ارتباط تعادلی بین مقدار ماده جذب‌شده در واحد وزن جاذب (q_e) و غلظت تعادلی هم‌مین ماده در محلول (Poulin et al., 2008) در دمای ثابت ایزوترم جذب است. برای یافتن ایزوترم جذبی، محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰ تا ۶۰۰ mg/L از مس تهیه شد و ۱۵ میلی‌لیتر از این محلول‌ها با ۱۰ میلی‌گرم از جاذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه در تماس قرار گرفت. سپس مقدار مس جذب‌شده اندازه‌گیری شد و داده‌های جذب با استفاده از ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ تجزیه و تحلیل شدند. مقدار مس جذب‌شده بر واحد وزن جاذب از معادله ۲ محاسبه شد

$$q_e = (C_0 - C_e / m) \times V \quad (2)$$

که در آن

C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی مس برحسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول مس برحسب لیتر و m وزن جاذب برحسب گرم است. در مدل لانگمیر فرض می‌شود که جذب سطحی شیمیایی به تشکیل یک لایه تک مولکولی بر روی سطح جاذب منجر می‌شود و

جدول ۳- مقدار ثابت‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ

Table 3. Values of Langmuir and Freundlich isotherm constant

Parameters of Langmuir isotherm	$q_m(\text{mg/g})$	$K_d(\text{L/mg})$	R^2
SBA-15-C2	232.56	353.28	0.857
SBA-15-C4	93.46	114.88	0.968
Parameters of Freundlich isotherm	$K_f(\text{mg/g})$	$1/n_f$	R^2
SBA-15-C2	1.46	0.743	0.991
SBA-15-C4	2.59	0.569	0.972

جدول ۴- حذف یون مس از نمونه‌های پساب

Table 4. Removal of copper ion from wastewater samples

Samples	%Removal with SBA-15-C2	%Removal with SBA-15-C4
Sample (10 mg/L) prepared with wastewater	75 (1.7%) ^a	48 (1.4%)
Sample (5 mg/L) prepared with wastewater	73 (1.6%)	70 (1.8%)

^a%RSDs based on three replicate analyses has been calculated.

نمونه‌های استفاده شده قبل از تماس با کلر تهیه شده است. بنابراین، دو محلول مس به غلظت ۵ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر با نمونه پساب تهیه شد. پساب حاوی ۰/۴ میلی‌گرم در لیتر مس بود. ۱۵ میلی‌لیتر از هر نمونه با ۴۰ میلی‌گرم از هر کدام از جاذب‌ها، به مدت ۱۵ دقیقه تماس داده شد و سپس با کاغذ صافی صاف شد. مقدار مس در نمونه‌های استخراج شده و استخراج نشده، به روش طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد و کارایی حذف محاسبه شد. نتایج که در جدول ۴ نشان داده شده‌اند، کارایی حذف قابل‌قبولی را برای هر دو جاذب نشان می‌دهند. کاهش کارایی حذف برای جاذب SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های تتراکربوکسیلیک اسید می‌تواند به دلیل رقابت سایر یون‌های موجود در پساب باشد. احتمالاً این رقابت برای SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی‌کربوکسیلیک اسید به دلیل تعداد کمتر گروه‌های عاملی، کمتر است.

۳-۱۰- مقایسه جاذب پیشنهادی با برخی جاذب‌های به‌کار رفته برای حذف مس

بیشینه ظرفیت جذب جاذب‌های پیشنهادی با بعضی جاذب‌های دیگر و زمان تماس لازم، در جدول ۵ مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهند که جاذب‌های پیشنهادی در مقایسه با

برای رسم ایزوترم فروندلیچ باید $\log q_e$ نسبت به $\log C_e$ رسم شود. در جدول ۳ پارامترهای مختلف ایزوترم جذب فروندلیچ ارائه شده است. K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد و $1/n_f$ شدت جذب سطحی است. $1/n_f$ بیانگر نوع ایزوترم است و اگر $1/n_f = 0$ برگشت‌ناپذیر، اگر $1/n_f > 1$ مطلوب است و اگر $1/n_f < 1$ نامطلوب است. با توجه به منحنی هم‌دمای حاصل مشخص می‌شود که فرایند جذب تطابق بیشتری با مدل هم‌دمای فروندلیچ دارد. در واقع ضرایب تعیین به‌دست آمده از برازش داده‌ها با استفاده از ایزوترم فروندلیچ، برای SBA-15-C2 $R^2 = 0.991$ و برای SBA-15-C4 $R^2 = 0.972$ بود. رفتار جذب مس بر روی هر دو جاذب موردنظر است.

۳-۹- حذف مس در نمونه‌های پساب

برای بررسی امکان کاربرد روش پیشنهادی در نمونه حقیقی، از این روش برای حذف مس از نمونه پساب شهری استفاده شد. نمونه پساب مربوط به فاضلاب خانگی شهر تهران بود که برای کاربرد کشاورزی تصفیه می‌شود. مراحل تصفیه شامل آشغال‌گیری، ته‌نشینی اولیه، هوادهی، ته‌نشینی ثانویه و تماس با کلر است.

جدول ۵- مقایسه جاذب‌های پیشنهادی با جاذب‌های قبلاً گزارش شده برای حذف مس

Table 5. Comparison of the proposed adsorbents with that previously reported for Cu²⁺ removal

Adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)	Contact time	Reference
Shells of lentil, wheat, and rice	8.98, 9.51, 9.59	3 h	Aydin et al., 2008
Tea waste	48	20 min	Amarasinghe and Williams, 2007
Sorghum/thiourea	15.15	10 min	Salman et al., 2020
Powder of groundnut, sesame and coconut seed	4.24	30 min	Pavan Kumar et al., 2019
Carbon nanofibers	8.80	30 min	García-Díaz et al., 2018
ZnO/granular activated carbon	16.6	3 days	Kikuchi et al., 2006
Magnetically modified MCM-41/piperazine	208.3	10 min	Kanani et al., 2018
Silica-coated Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles / imine	256	30 min	Shooshtary et al., 2018
SBA-15/diphenyl carbazon/ SDS	100	15 min	Mirabi et al., 2017
SBA-15/diethylenetriamine	156.0	15 min	Hajiaghababaei et al., 2012
SBA-15/guanidine	57.0	10 min	Hajiaghababaei et al., 2013
SBA-15/di carboxylic acid and	232.56	15 min	Present work
SBA-15/tetra carboxylic acid	93.46	15 min	

بدن موجودات زنده وارد شوند و انسان را تحت تأثیر عوارض سمیت و سرطان‌زایی قرار دهند. در این راستا، روشی مناسب برای حذف سریع فلزات سنگین چون مس با استفاده از دو جاذب نانومتخلخل SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های دی‌کربوکسیلیک اسید و تتراکربوکسیلیک اسید ارائه شد. نتایج نشان داد که حذف مس در زمان نسبتاً کوتاه ۱۵ دقیقه و در pH > ۵ امکان‌پذیر است. داده‌های جذب با استفاده از ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ تجزیه و تحلیل شد و مشخص شد برای هر دو جاذب، فرایند جذب از مدل همدمای فروندلیچ پیروی می‌کند.

۵- قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهری اجرا شده است. به این وسیله از آن واحد دانشگاهی تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

اغلب جاذب‌های دیگر، ظرفیت جذب زیادی دارند (Aydin et al., 2008, Amarasinghe and Williams, 2007, Salman et al., 2020, Pavan Kumar et al., 2019, García-Díaz et al., 2018, Kikuchi et al., 2006, Hajiaghababaei et al., 2013) و قابل‌رقابت با برخی از بهترین جاذب‌های نانومتخلخل SBA-15 اصلاح شده هستند (Hajiaghababaei et al., 2012, Kanani et al., 2018, Shooshtary et al., 2018, Mirabi et al., 2017) در ضمن قابل توجه است که زمان تماس لازم جاذب پیشنهادی تنها ۱۵ دقیقه است. در حالی که در بسیاری از جاذب‌های مورد استفاده در حذف مس این زمان بیش از ۱۵ دقیقه و در برخی موارد چند ساعت و چند روز است.

۴- نتیجه‌گیری

امروزه تأمین آب بهداشتی یکی از دغدغه‌های اساسی جامعه جهانی است و فلزات سنگین یکی از مهمترین آلاینده‌های منابع آب هستند. فلزات سنگین از جمله مس می‌توانند به زنجیره غذایی و

References

- Abdollahi Garekand, J., Sepehr, E., Feiziasl, V., Rasouli-Sadaghiani, M. H. & Samadi, A. 2019. Comparison of the efficiency of unmodified and chemically modified low-cost biosorbents in the removal of lead from aqueous solutions. *Journal of Water and Wastewater*, 30, 1-15. (In Persian)
- Amarasinghe, B. M. W. P. K. & Williams, R. A. 2007. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132, 299-309.
- Arab, R., Hajiaghababaei, L., Badiei, A., Karimi, M., Ganjali, M. R. & Mohammadi Ziarani, G. 2019. 8-Hydroxyquinoline grafted nanoporous SBA-15 as a novel solid phase extractor for preconcentration of trace amount of copper. *International Journal of Nano Dimension*, 10, 340-349.
- Aydin, H., Bulut, Y. & Yerlikay, C. 2008. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 87, 37-45.
- Bahrami, Z., Badiei, A. & Atyabi, F. 2014. Surface functionalization of SBA-15 nanorods for anticancer drug delivery. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 1296-1303.
- Bahrami, Z., Badiei, A., Atyabi, F., Darabi, H. R. & Mehravi, B. 2015. Piperazine and its carboxylic acid derivatives-functionalized mesoporous silica as nanocarriers for gemcitabine: adsorption and release study. *Materials Science and Engineering C*, 49, 66-74.
- Burba, P. & Willmer, P. G. 1983. Cellulose: a biopolymeric sorbent for heavy-metal traces in waters. *Talanta*, 30, 381-383.
- Freundlich, H. M. F. 1906. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.
- Garcia-Diaz, I., Antonio Lopez, F. & Jose Alguacil, F. 2018. Carbon nanofibers: a new adsorbent for copper removal from wastewater. *Metals*, 8, 914-927.
- Habibi, S., Hajiaghababaei, L., Badiei, A., Yadavi, M., Dehghan Abkenar, S., Ganjali, M. R. et al. 2017. Removal of reactive black 5 from water using carboxylic acid-grafted SBA-15 nanorods. *Desalination and Water Treatment*, 95, 333-341.
- Hajiaghababaei, L., Abozari, S., Badiei, A., Zarabadi Poor, P., Dehghan Abkenar, S., Ganjali, M. R. et al. 2017. Amino ethyl-functionalized SBA-15: a promising adsorbent for anionic and cationic dyes removal. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 36(1), 97-108.
- Hajiaghababaei, L., Badiei, A., Shojaan, M., Ganjali, M. R., Ziarani, G. M. & Zarabadi-Poor, P. 2012. A novel method for the simple and simultaneous preconcentration of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions with aid of diethylenetriamine functionalized SBA-15 nanoporous silica compound. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92, 1352-1364.
- Hajiaghababaei, L., Tajmiri, T., Badiei, A., Ganjali, M. R., Khaniani, Y. & Mohammadi Ziarani, G. 2013. Heavy metals determination in water and food samples after preconcentration by a new nanoporous adsorbent. *Food Chemistry*, 141, 1916-1922.
- Hajjalifard, M., Hajiaghababaei, L., Badiei, A., Yadavi, M., Dehghan Abkenar, S., Ganjali, M. R. et al. 2018. Fluorene functionalized nanoporous SBA-15 as a novel adsorbent for fast and efficient removal of acid dyes. *Journal of Applied Chemical Research*, 12, 17-29.
- Kanani, N., Bayat, M., Shemirani, F., Ghasemi, J. B., Bahrami, Z. & Badiei, A. 2018. Synthesis of magnetically modified mesoporous nanoparticles and their application in simultaneous determination of Pb(II), Cd(II) and Cu(II). *Research on Chemical Intermediates*. 44, 1688-1709.

- Khan, A. S. & Chow, A. 1986. Sorption of silver, gold and palladium with a polythioether foam. *Talanta*, 33, 182-184.
- Kikuchi, Y., Qian, Q., Machida, M. & Tatsumoto, H. 2006. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb (II) adsorption from aqueous solution. *Carbon*, 44, 195-202.
- Kimura, M., Yamashita, H. & Komada, J. 1986. Use of green tea as an adsorbent of several metal ions in water. *Bunseki Kagaku*, 35, 400-405.
- Kubota, M., Matsemoto, K. & Terada, K. 1987. Preconcentration of silver(I) with 2-mercaptobenzothiazole loaded silica gel. *Analytical Science*, 3(1), 45-48.
- Langmuir, I. 1916. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- Mirabi, A., Shokuhi Rad, A., Divsalar, F. & Karimi Maleh, H. 2017. Application of SBA-15/diphenyl carbazon/SDS nanocomposite as solid phase extractor for simultaneous determination of Cu (II) and Zn (II) ions. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 3547-3556.
- Neo, Y. P., Ray, S., Easteal, A. J., Nikolaidis, M. G. & Quek, S. Y. 2012. Influence of solution and processing parameters towards the fabrication of electro spun zein fibers with sub-micron diameter. *Journal of Food Engineering*, 109, 645-651.
- Pavan Kumar, G. V. S. R., Avinash Malla, K., Yerra, B. & Srinivasa Rao, K. 2019. Removal of Cu(II) using three low-cost adsorbents and prediction of adsorption using artificial neural networks. *Applied Water Science*, 9, 44
- Saadat, A., Hajiaghababaei, L., Badiei, A., Ganjali, M. R. & Mohammadi Ziarani, G. 2019. Amino functionalized silica coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as a novel adsorbent for removal of Pb²⁺ and Cd²⁺. *Pollution*, 5, 847-857.
- Salman, M., Rehman, R., Farooq, U., Tahir, A. & Mitu, L. 2020. Biosorptive removal of cadmium(II) and copper(II) using microwave-assisted thiourea-modified sorghum bicolor agrowaste. *Journal of Chemistry*, 8269643, 11.
- Shooshtary, H., Hajiaghababaei, L., Badiei, A., Ganjali, M. R. & Mohammadi Ziarani, G. 2018. Efficient removal of Ag⁺ and Cu²⁺ using imine-modified/mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles. *Advances in Environmental Technology*, 4, 223-231.
- Taguchi, S., Yai, T., Shimada, Y., Goto, K. & Hara, M. 1983. Simultaneous determination of several trace metals by asv after preconcentration by adsorption as padap complexes on C(18)-bonded glass beads. *Talanta*, 30, 169-172.
- Vallet-Regi, M., Balas, F. & Arcos, D. 2007. Mesoporous materials for drug delivery. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 7548-7558.
- Zahedniya, M. & Ghazi Tabatabaei, Z. 2018. Investigation of BTEX removal from aqueous solution by single wall carbon nanotubes decorated with ZnO. *Journal of Water and Wastewater*, 29(2), 1-11. (In Persian)
- Zhang, B.W., Fischer, K., Bieniek, D. & Kettrup, A. 1994. Synthesis of carboxyl group containing hydrazine-modified polyacrylonitrile fibres and application for the removal of heavy metals. *Reactive Polymers*, 24, 49-58.