

بررسی جذب فلزات مس، روی و کادیوم توسط منعقد کننده پلیمری پلی آلومینیوم کلراید بر پایه نظریه‌ی

تابعی چگالی

اسماعیل پاکیزه^{۱*}، رضا درویشی^۲

۱ استادیار، دانشکده نفت و گاز، دانشگاه یاسوج، گچساران، ایران

۲ استادیار، گروه مهندسی پلیمر- دانشکده نفت و گاز گچساران- دانشگاه یاسوج، گچساران، ایران



تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۴/۱۰

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۵/۲۹

در فاضلاب‌ها و آب‌های شهری انواع مختلفی از مواد فلزی معلق وجود دارد که جهت حذف آنها در تصفیه خانه‌های آب باید از مواد منعقد کننده‌ی پلیمری با هزینه بالا استفاده گردد. یکی از جدیدترین مواد منعقد کننده، پلی آلومینیوم کلراید PAC می باشد. با توجه به هزینه زیاد و زمان آماده سازی طولانی PAC، استفاده از روش‌های شبیه سازی بجای آزمایشات تجربی مقرون به صرفه تر می باشد. در این مقاله فرایند جذب فلزات مس، روی و کادیوم بر روی منعقد کننده PAC با استفاده از نظریه تابعی چگالی DFT توسط کد محاسباتی Quantum Espresso مطالعه شده است. محاسبات بر پایه روش امواج تخت به همراه شبه پتانسیل با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام گرفته است. همچنین شبه پتانسیل مورد استفاده به روش فوق نرم تولید شده است. آنالیز ساختار نواری و چگالی حالات الکترونی نشان داد که ترکیب PAC نیمه رسانا با شکاف انرژی ۵,۴ eV می باشد. همچنین نتایج حاصله از محاسبات جذب نشان داد که فلزات مس، روی و کادیوم به ترتیب با انرژی جذب ۴,۵۶ eV، ۸,۷۹ eV و ۱۳,۲۵ eV الکترون ولت جذب منعقد کننده PAC می‌شوند. با توجه به این نتایج، افزایش رسانایی ترکیب PAC که در نتیجه کاهش شکاف انرژی طی فرایند جذب ایجاد می شود، می تواند به عنوان عاملی برای شناسایی مواد فلزی معلق درون آب باشد.

چگالی

پلی آلومینیوم کلراید، نظریه‌ی تابعی چگالی، جذب، ساختار نواری

واژگان کلیدی

Investigation of adsorption of copper, zinc and cadmium metals by polymeric coagulant polyaluminum chloride based on density functional theory

E. Pakizeh^{1*}, R. Darvishi²

1. Assistant Professor, Faculty of Petroleum and Gas, Yasouj University, Gachsaran, Iran

2. Assistant Professor, Faculty of Petroleum and Gas, Yasouj University, Gachsaran, Iran

Abstract

There are different types of suspended metal materials in wastewater and municipal water, and high-cost coagulants must be used to remove them in water refinery. polyaluminum chloride (PAC) is one of the newest coagulants. Due to the high cost and long preparation time of PAC, it is more economical to use simulation methods instead of experimental tests. In this paper, the adsorption process of copper, zinc and cadmium on PAC coagulants has been studied using the density functional theory (DFT) by Quantum Espresso calculation code. The calculations are based on the flat wave method with quasi-potential using the generalized gradient approximation (GGA). The pseudopotential used is also generated by the ultra-soft method. Analysis of the band structure and density of electron states showed that the PAC materials are semiconductor with an energy gap of 5.4 eV. Also, the results obtained from adsorption calculations showed that copper, zinc and cadmium metals are adsorbed with PAC coagulant adsorption energy of -4.56, -8.79 and -13.25, respectively. According to these results, increasing the conductivity of the PAC compound, which is the result of reducing the energy gap during the adsorption process, can be a factor in identifying suspended metals in water.

Keywords

PAC, DFT, Adsorption, Band structure

۱- مقدمه

افزایش جمعیت، بهبود سطح زندگی، توسعه شهری، صنعت و کشاورزی از جمله عواملی است که ضمن افزایش مصرف آب، تولید فاضلاب را در جامعه امروز افزایش داده و باعث آلودگی محیط زیست می شود. آبی که به طور طبیعی یا با دخالت انسان آلوده می شود باید مراحل مختلف تصفیه را طی کند تا به آب آشامیدنی تبدیل شود. فرآیندهای معمول تصفیه آب در تصفیه خانه ها شامل رسوب زدایی، انعقاد، لخته شدن، شفاف سازی و ضد عفونی است. این فرایندها برای کاهش یا از بین بردن کدورت، مواد آلی، معدنی و آلاینده های بیولوژیکی از آب آشامیدنی انجام می شود. مهمترین و اصلی ترین علت کدورت در آبهای سطحی ذرات کوچک کلوئیدی (اندازه ۰.۰۰۱ تا ۱ میکرومتر) موجود در آب است. این ذرات به دلیل بار منفی روی سطح آنها به راحتی رسوب نمی کنند و در آب معلق می مانند [۱-۵]. عواملی که باعث کدورت در آبهای سطحی می شوند عمدتاً شامل موادی مانند ذرات رس، لجن، ویروسها، باکتریها، هیومیک اسیدها و سایر مواد معدنی مانند مس، روی و کادیوم هستند. کدورت گرچه باعث ایجاد ظاهر و کدوری نامناسب در منابع آب می شود، می تواند پناهمگاهی برای میکروارگانیسم ها باشد که باعث کاهش کارایی فرآیند ضد عفونی می شود [۶، ۷]. انعقاد و لخته سازی فرآیندی است که در آن ذرات کوچک کلوئیدی تحت تأثیر مکانیسم های فیزیکی- شیمیایی به دلیل وجود مواد منعقد کننده به هم متصل می شوند و لخته های بزرگ و قابل رسوبی تولید می کنند. در دهه های اخیر، تحقیقات گسترده ای در مورد روند فرایند انعقاد انجام شده و مواد انعقادی مختلفی مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته است، به طوری که امروزه نمک های فلزی مانند سولفات آلومینیوم، سولفات فریک، فرو سولفات، آلیاژهای کلرید فریک و کلرید آلومینیوم (AC) سیلیکات سدیم و پلی الکترولیت های مختلف کاتیونی آنیونی و غیر یونی به عنوان منعقد کننده برای از بین بردن کدورت در تصفیه آب به طور گسترده ای استفاده شده اند [۸]. در حال حاضر، سولفات آلومینیوم و کلرید فریک از رایج ترین منعقد کننده هایی هستند که در تصفیه آب برای از بین بردن کدورت استفاده می شوند. پلی کلرید آلومینیوم (PAC) نیز یک ماده منعقد کننده پیش پلیمریزه است که در سالهای اخیر به طور گسترده در کشورهایی مانند ایالات متحده، کانادا، چین، ایتالیا، فرانسه و انگلستان مورد استفاده قرار گرفته و به یکی از رایج ترین منعقد کننده های آب تبدیل شده است [۹].

با توجه به هزینه زیاد و زمان آماده سازی طولانی منعقد کننده ها، استفاده از روش های شبیه سازی بجای آزمایشات تجربی برای بررسی و آنالیز خواص جذب این مواد جهت تصفیه آب مقرون به صرفه تر می باشد. از این رو امروزه محققان زیادی با استفاده از روش های شبیه سازی، مسئله تصفیه آب و فاضلاب را بررسی کرده اند [۱۰-۱۶]. به عنوان مثال، در سال ۲۰۲۰ ژائو و همکاران، با استفاده از روش DFT، فرایند جذب فلز پالادیم درون فاضلاب را مطالعه

کردند. آنها نشان دادند که مکانیسم اصلی جذب، تبادل یونی، جذب الکترواستاتیک و هماهنگی بین یون های پالادیم و گروه های اسید پیروملیتیک است [۱۱]. لیو و همکاران در سال ۲۰۲۰، با استفاده از روش DFT به بررسی مسیله جذب فنول موجود در فاضلاب توسط کربن فعال پرداختند. آنها به این نتیجه رسیدند که در میان گروههای عاملی حاوی نیتروژن در سطح کربن فعال اصلاح شده، تشکیل گروههای پیریدین کلید جذب فل است [۱۲].

در این مقاله، با استفاده از شبیه سازی به روش DFT به بررسی جذب عناصر Cd_2 و Zn_2 ، Cu_2 موجود در آب توسط منعقد کننده پلیمری پلی کلرید آلومینیوم پرداختیم. نوآوری به کار رفته در این مقاله در مقایسه با کارهای مشابه، استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو برای بررسی خواص جذب ترکیبات می باشد. در کارهای مشابه از کدهای مبتنی بر دینامیک مولکولی مانند لمپس برای شبیه سازی استفاده شده است. همچنین خصوصیات ساختاری و الکترونیکی پلی کلرید آلومینیوم نیز بررسی شده است.

۲- جزئیات محاسباتی

محاسبات در چارچوب نظریه ی تابعی چگالی (DFT) و روش شبه پتانسیل امواج تخت و با استفاده از کد محاسباتی Quantum-ESPRESSO انجام گرفت [۱۷]. همچنین از تقریب گرادیان تعمیم یافته GGA برای جمله انرژی تبادل همبستگی و شبه پتانسیل های فوق نرم (ultrasoft) استفاده شده است [۱۸]. از آنجاییکه پیوندهای شیمیایی و اکثر رفتارهای فیزیکی از الکترون های لایه ظرفیت نشات می گیرند لذا در این روش، پتانسیل الکترون-یون در نزدیکی هسته تقریب زده می شود که علاوه بر آنکه سرعت محاسبات را بالا می برد برای مطالعه خواصی که از رفتار الکترون ها در نزدیکی هسته تاثیر نمی پذیرند، مناسب می باشد. برای دست یابی به نتایج دقیق تر ابتدا پارامترهای شبکه تعادلی، انرژی قطع و بردارهای شبکه وارون را برای محاسبات خودسازگار بهینه نمودیم. ثابت شبکه بهینه از روی کمینه نمودار انرژی کل-ثابت شبکه مقدار ۷،۹۴ انگستروم بدست آمد. انرژی قطع برای بسط ویژه مقادیر توابع موج مقدار ۲۵ ریذبرگ حاصل شد. انتگرال گیری در منطقه ی اول بریلوین با سلول بندی بردارهای شبکه وارون (k-points) از مرتبه $10 \times 10 \times 10$ و روش Monkhorst Pack (که در این روش با استفاده از تقارن شبکه قسمتی از فضای وارون در نظر گرفته شده و به کل فضای وارون انتقال داده می شود) انجام گرفت [۱۹]. حد همگرایی انرژی برای محاسبات خودسازگار را از مرتبه 10^{-6} ریذبرگ قرار دادیم. با توجه به نیمه هادی بودن بودن ماده PAC برای انتگرال گیری بالای سطح فرمی از روش smearing با میزان پهن شدگی 0.02 ریذبرگ استفاده نمودیم. برای دست یابی به نتایج بهینه محاسباتی ابتدا ساختار PAC را ریلکس نمودیم. میزان نیرو و انرژی کل بعد از ریلکس کردن ترکیب به ترتیب 0.001305 نیوتون و 772.641 ریذبرگ بدست آمد.

در جدول شماره ۱ نشان داده شده اند. زاویه پیوندهای O-Al-O و H-O-H به ترتیب مقادیر ۴۴ و ۱۰۹ درجه می باشد. فاصله پیوندهای مولکولی بر حسب آنگستروم در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

۳-۲- خواص الکترونی

برای مشخصه یابی الکترونی ترکیب PAC، ساختار نواری الکترونی این ماده را مطابق شکل ۳ ترسیم نمودیم. نوارهای انرژی را در منطقه اول بریلوین (شکل ۴) و مسیر پرتقارن Γ -X-Y-R- Γ ترسیم کردیم. مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت و انرژی نوارها نسبت به انرژی فرمی سنجیده شده است. مطابق شکل انرژی صفر بیانگر موقعیت تراز فرمی می باشد (خط چین سبز).

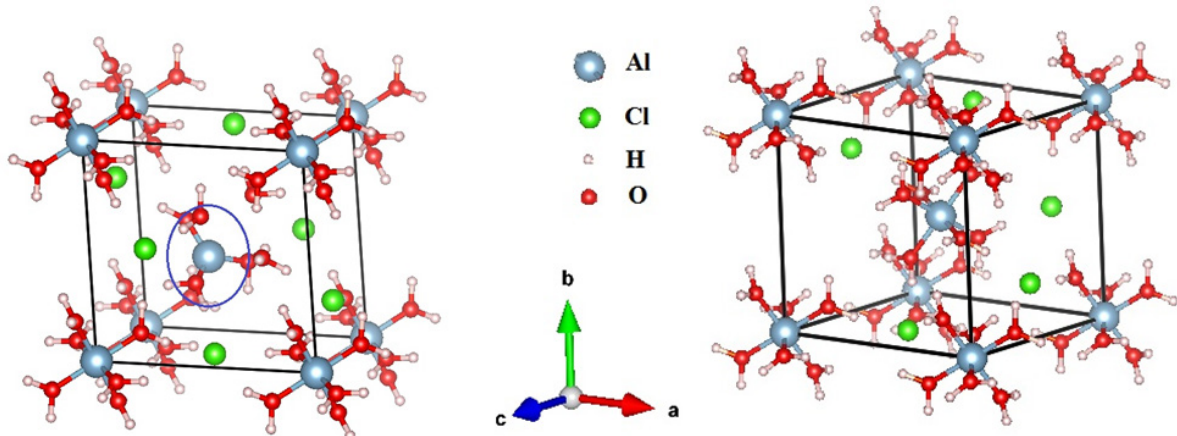
مقدار انرژی تراز فرمی در حالت انبوهه 12 eV می باشد. مطابق شکل نوارهای انرژی پایین ترین لایه رسانش و بالاترین لایه ی ظرفیت بر تراز انرژی فرمی در نقطه ی Γ مماس می باشند و در بقیه نقاط همدیگر را قطع نکرده اند. نتایج حاصله نشان می دهد که ترکیب PAC در حالت انبوهه دارای گاف نواری $5/4 \text{ eV}$ و نیمه رسانا می

انرژی فرمی در این حالت $6,3258$ الکترون ولت محاسبه گردید. میزان انرژی کل و انرژی تراز فرمی پس از محاسبات خودسازگار به ترتیب مقادیر $793,66$ ریذبرگ و $6,9698$ الکترون ولت حاصل گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص ساختاری

ترکیب Poly-aluminium chloride (PAC) دارای ساختار tri- clinic و گروه فضایی $R3c$ می باشد. شکل ۱ ساختار بلوری این ترکیب، به همراه بردارهای شبکه وارون را بعد از بهینه سازی هندسی ترکیب نشان میدهد. مقدار ثابت شبکه تعادلی در حالت بهینه $7,94$ آنگستروم می باشد. شکل ۲ ساختار هندسی ترکیب قبل از بهینه سازی را نشان می دهد. دایره آبی در این شکل مکان اتم آلومینیوم را در حالت غیر بهینه نشان می دهد که در حالت بهینه تغییر مکان داده است. همچنین ثابت شبکه در حالت غیر بهینه مقدار $7,6$ آنگستروم می باشد. محل قرارگیری اتم های آلومینیوم و کلر بر حسب آنگستروم



شکل ۱: ساختار بلوری ترکیب پلی آلومینیوم کلراید پس از بهینه سازی هندسی

شکل ۲: ساختار بلوری ترکیب پلی آلومینیوم کلراید در حالت غیر بهینه هندسی

جدول ۱: موقعیت فلزات آلومینیوم و کلر در ترکیب PAC بر حسب آنگستروم

Atoms	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
Al	۰	۰	۶.۰۵
Al	۰	۰	۰
Cl	۱.۵۹۲۲۱۷	۴.۰۸۴۶۰۵	۷.۰۶۵۱۳۵
Cl	۴.۳۳۳۴۸۰	۰.۶۶۳۴۰۲	۵.۰۴۶۵۲۵
Cl	-۲.۷۴۱۲۶۳	۳.۴۲۱۲۰۳	۵.۰۴۶۵۲۵
Cl	-۱.۵۹۲۲۱۷	-۴.۰۸۴۶۰۵	۵.۰۴۶۵۲۵
Cl	۲.۷۴۱۲۶۳	-۳.۴۲۱۲۰۳	۷.۰۶۵۱۳۵
Cl	-۴.۳۳۳۴۸۰	-۰.۶۶۳۴۰۲	۷.۰۶۵۱۳۵

جدول ۲: زوایای پیوندهای موجود در PAC

Al-O(Å)	O-H(Å)	Al-Cl(Å)	Cl-Cl(Å)
۱.۹	۱.۰۰۱	۴.۴۹	۴.۸۲

شود که ترازهای لایه رسانش بیشتر از لایه ظرفیت توسط الکترون ها اشغال شده است. این الکترون ها بیشتر مربوط به اوربیتال d اتم های Al می باشد.

۳-۳- خواص جذب

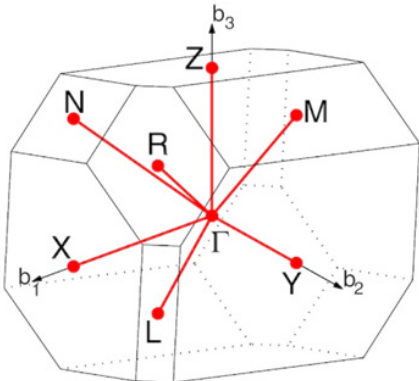
انرژی تشکیل یا آنتالپی تشکیل، پایداری ترمودینامیکی مواد را نشان می دهد [۲۰]. هر چه این انرژی منفی تر باشد، پایداری ساختار بیشتر است. در شرایط ایده آل (دمای کلویین صفر و فشار صفر)، انرژی تشکیل PAC+M را محاسبه کردیم. در اینجا M فلزات مس، روی و کادیوم می باشند. جذب مولکول های M توسط عناصر آلومینیوم انجام می شود. بنابراین اتم های فلزات در نزدیکی اتم های آلومینیوم در مرکز سلول اولیه PAC قرار دارند. انرژی تشکیل (E_F) ترکیبات به صورت زیر محاسبه می شود:

$$E_F = \frac{E(xM+PAC) - E(PAC) - xE(M)}{x} \quad (1)$$

در این رابطه x تعداد اتم های مس، روی و کادیوم اضافه شده به ترکیب PAC می باشد. همچنین $E(xM+PAC)$ و $E(PAC)$ و $E(M)$ به ترتیب انرژی کل پلی کلراید آلومینیوم به همراه فلز اضافه شده، انرژی کل پلی کلراید آلومینیوم و انرژی کل فلز مورد استفاده می باشند.

این روش بهترین شیوه برای محاسبه پایداری ترکیبات شیمیایی و انرژی تشکیل یک کمپلکس در کارهای محاسباتی و شبیه سازی می باشد [۱۶، ۲۱، ۲۲].

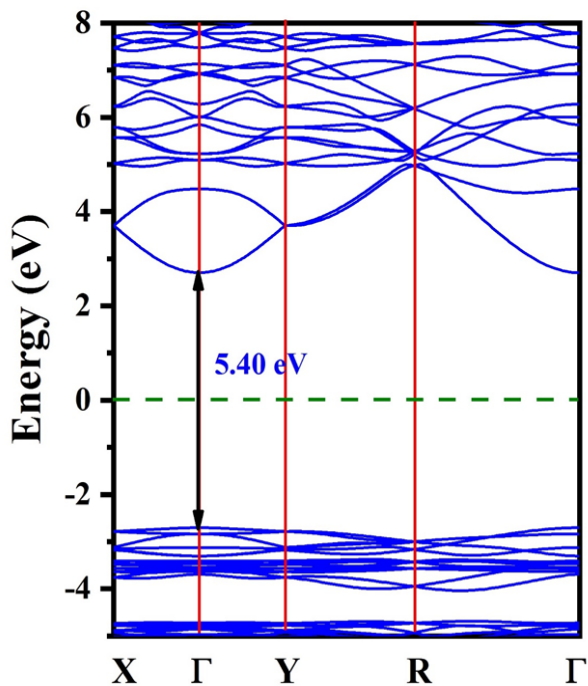
این انرژی نشان دهنده پایداری ترکیبات است. انرژی کل و انرژی تشکیل ترکیبات در جدول ۳ نشان داده شده است. مطابق این جدول، در مقایسه انرژیهای تشکیل بین ترکیبات، حداقل انرژی تشکیل ۱۳،۲۵ eV- در مورد PAC+Cd ارزیابی شد. این نشان می دهد که تمایل ترکیب پلی آلومینیوم کلراید به جذب مولکول های کادیوم در مقایسه با جذب مس و روی بیشتر است. همچنین



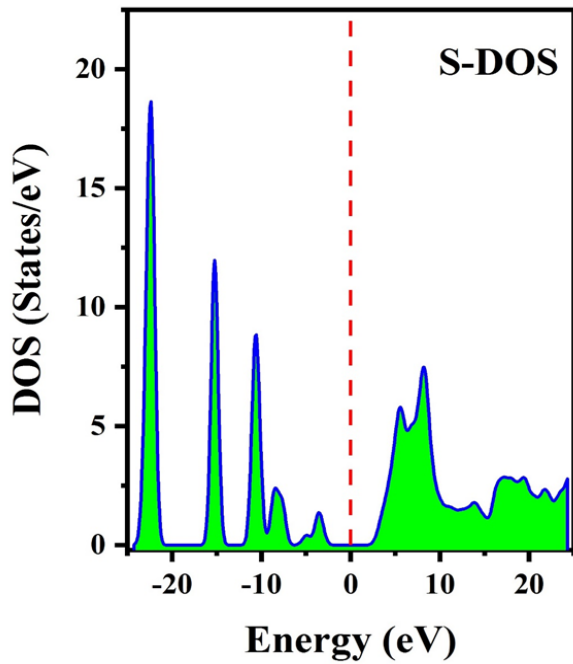
شکل ۴: مسیر پرتقارن واقع در منطقه اول بریلوین برای ساختار PAC

باشد. همانگونه که در تصویر ۳ ملاحظه می شود، گاف نواری انرژی از نوع مستقیم می باشد.

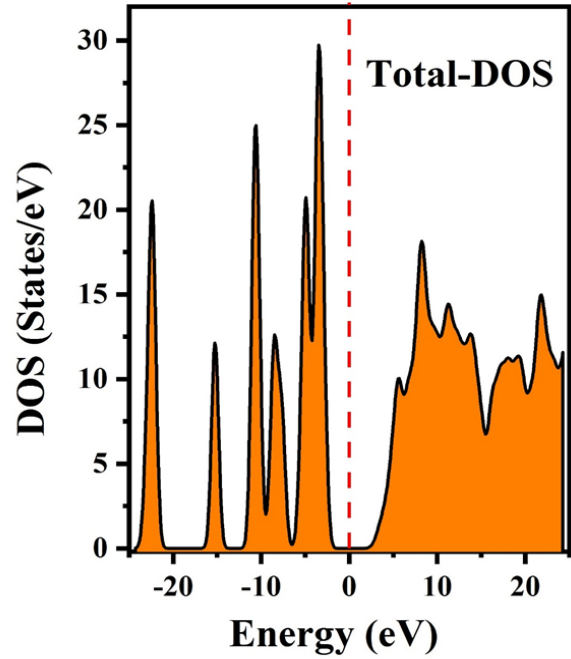
در شکل ۵ نمودار چگالی حالات الکترونی را برای ترکیب PAC ترسیم نمودیم. این نمودار نتایج ساختار نواری الکترونی را تایید میکند. مطابق این شکل یک گاف انرژی بین ترازهای انرژی لایه ظرفیت و لایه رسانش ملاحظه می گردد. خط چین قرمز بیانگر انرژی فرمی می باشد. لایه های ظرفیت قبل از خط چین قرمز و لایه های رسانش بعد از خط چین قرار می گیرند. بیشترین حالات الکترونی در بازه انرژی ۱۲- eV تا ۵- eV مربوط به لایه ی ظرفیت می باشد. در ناحیه ی رسانش این مقدار مربوط به بازه ی انرژی ۸ eV تا ۱۵ eV می باشد. این گاف نواری مستقیم از مرتبه ۵،۴ eV می باشد که با نتایج ساختار نواری الکترونی در توافق است. اثرات کوانتومی باعث شیفت نوارهای نزدیک بیشینه ی لایه ظرفیت به انرژی های بالاتر شده و همین امر سبب پهن شدگی گاف نواری می گردد. با توجه به وجود چنین گاف انرژی می توان نتیجه گرفت که ترکیب PAC دارای خاصیت نیمه رسانا می باشد. برای بررسی دقیق تر خواص الکترونی، چگالی حالات الکترونی اوربیتال های s, p و d ترکیب PAC را ترسیم نمودیم. شکل های ۶ تا ۸ به ترتیب چگالی حالات الکترونی اوربیتال های s, p و d را نشان می دهند. مطابق شکل های ۶ و ۷ ملاحظه می شود که الکترون های بیشتری ترازهای لایه های ظرفیت اوربیتال های s و p را اشغال کرده اند. این الکترون ها بیشتر مربوط به عناصر O, H و Cl می باشد. همچنین در شکل ۸ ملاحظه می



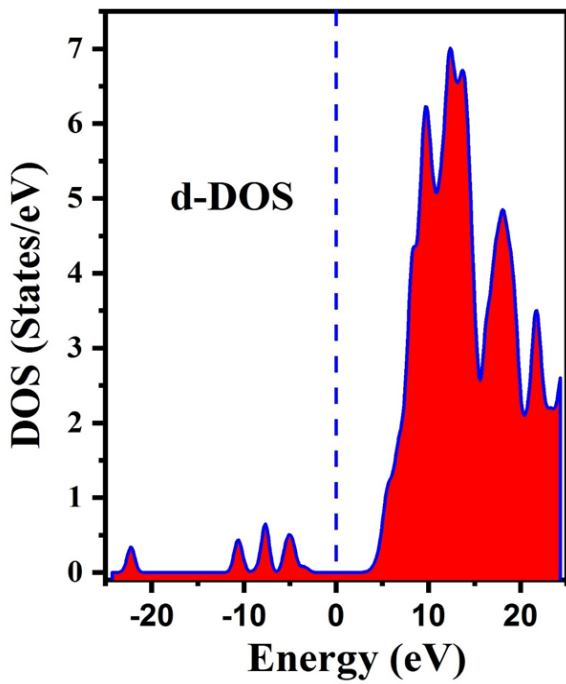
شکل ۵: نمودار ساختار نواری الکترونی PAC



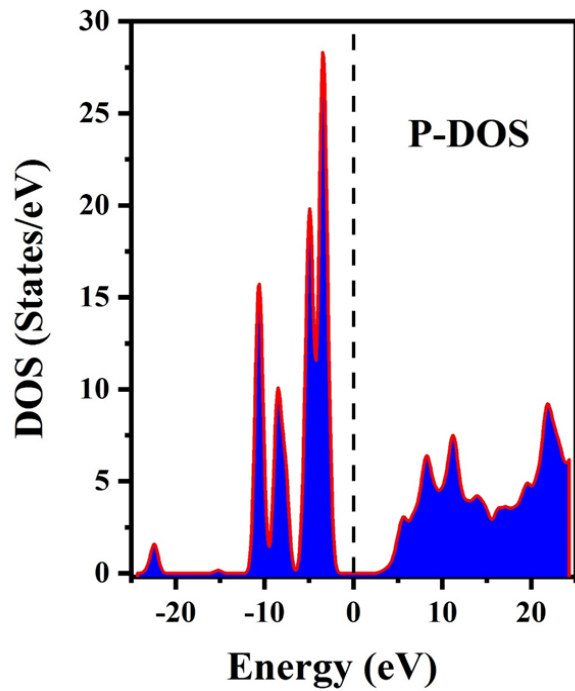
شکل ۶: نمودار چگالی حالات الکترونی اوربیتال های S ترکیب PAC.



شکل ۵: نمودار چگالی حالات الکترونی ترکیب PAC



شکل ۸: نمودار چگالی حالات الکترونی اوربیتال های d ترکیب PAC



شکل ۷: نمودار چگالی حالات الکترونی اوربیتال های P ترکیب PAC

جدول ۳: انرژی کل و انرژی تشکیل PAC+M

Materials	PAC+Cu	PAC+Zn	PAC+Cd	Wastewater+Cr ⁺⁷ [۱۶]	Wastewater+Cr ⁺⁶ [۱۶]	Wastewater+Cr [۲۲]
Total energy (eV)	-۹۴۴۶.۴۵	-۱۰۲۱۱.۳۰	-۱۰۰۰۰.۷۱	-۱۰۰۵۰	-۸۵۰۰	-۲۳۷۰
Formation energy (eV)	-۴.۵۶	-۸.۷۹	-۱۳.۲۵	۸.۵	۱۰	-۵.۶۱

۵- مراجع

- [1] X. Zhao, Y. Su, X. Qi, X. Han, A Facile Method To Prepare Novel Ag₂O/Ag₂CO₃ Three-Dimensional Hollow Hierarchical Structures and Their Water Purification Function, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 6148-6158.
- [2] Y. Xu, J. Ma, Y. Han, J. Zhang, F. Cui, Y. Zhao, X. Li, W. Wang, Multifunctional CuO Nanowire Mesh for Highly Efficient Solar Evaporation and Water Purification, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 5476-5485.
- [3] G.N. Rivière, A. Korpi, M.H. Sipponen, T. Zou, M.A. Koistinen, M. Österberg, Agglomeration of Viruses by Cationic Lignin Particles for Facilitated Water Purification, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (2020) 4167-4177.
- [4] H. Jiang, L. Ai, M. Chen, J. Jiang, Broadband Nickel Sulfide/Nickel Foam-Based Solar Evaporator for Highly Efficient Water Purification and Electricity Generation, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (2020) 10833-10841.
- [5] W. Che, Z. Xiao, Z. Wang, J. Li, H. Wang, Y. Wang, Y. Xie, Wood-Based Mesoporous Filter Decorated with Silver Nanoparticles for Water Purification, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 5134-5141.
- [6] X.D. Ji, Y.Y. Ma, S.H. Peng, Y.Y. Gong, F. Zhang, Simultaneous removal of aqueous Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ash, *Water Science and Technology*, 76 (2017) 2106-2119.
- [7] S.E. Ebrahim, A.H. Sulaymon, H. Saad Alhares, Competitive removal of Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, and Ni²⁺ ions onto iron oxide nanoparticles from wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 20915-20929.
- [8] R.D. Letterman, R.W. Pero, Contaminants in polyelectrolytes used in water treatment, *Journal-American Water Works Association*, 82 (1990) 87-97.
- [9] J.M. Montgomery, *Water treatment: principles and design*, John Wiley & Sons, 1985.
- [10] I. Badran, A.D. Manasrah, Nashaat N. Nassar, A combined experimental and density functional theory study of metformin oxy-cracking for pharmaceuti-

در این جدول نتایج مربوط به کارهای نظری مشابه نشان داده شده است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق خواص الکترونی و جذب ترکیب پلی آلومینیوم کلراید PAC مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ها در چارچوب نظریه ی تابعی چگالی DFT و با استفاده از کد محاسباتی Quantum ESPRESSO صورت گرفت. مقادیر بهینه ثابت شبکه، انرژی قطع توابع موج، تعداد نقاط شبکه وارون و میزان پهن شدگی به ترتیب ۷,۹۴ آنگستروم، ۳۰ Ry، ۱۰×۱۰×۱۰ و ۰,۰۲ بدست آمد. ساختار نواری و چگالی الکترونی نشان داد که این ترکیب دارای خواص نیمه رسانا با شکاف انرژی ۵,۴ الکترون ولتی می باشد. همچنین نتایج مربوط به جذب نشان داد که تمایل ترکیب پلی آلومینیوم کلراید به جذب مولکول های کادیوم در مقایسه با جذب مس و روی بیشتر است.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از زحمات مهندس اکبر مقصودی محمود آبادی مدیریت شرکت اکسیر، شهرکت صنعتی محمود آباد قم و مهندس علی رضا مرادزاده آقبلاغ به خاطر راهنمایی برای انجام این تحقیق قدردانی می شود.

- cal wastewater treatment, RSC Advances, 9 (2019) 13403-13413.
- [11] J. Zhao, C. Wang, S. Wang, Y. Zhou, B. Zhang, Experimental and DFT studies on the selective adsorption of Pd(II) from wastewater by pyromellitic-functionalized poly(glycidyl methacrylate) microsphere, Journal of Molecular Liquids, 300 (2020) 112296.
- [12] X. Liu, Y. Han, Y. Cheng, G. Xu, Microwave-assisted ammonia modification of activated carbon for effective removal of phenol from wastewater: DFT and experiment study, Applied Surface Science, 518 (2020) 146258.
- [13] F. Moradi, M.D. Ganji, Y. Sarrafi, Tunable phenol remediation from wastewater using SWCNT-based, sub-nanometer porous membranes: reactive molecular dynamics simulations and DFT calculations, Physical Chemistry Chemical Physics, 19 (2017) 8388-8399.
- [14] R. Junejo, N.S. Jalbani, S. Memon, S. Kaya, S. Erkan, G. Serdaroğlu, I.M. Palabiyik, Equilibrium, Thermodynamic, and Density Functional Theory Modeling Studies for the Removal of Dichromate Ions from Wastewater Using Calix[4]arene Modified Silica Resin, Journal of Chemical & Engineering Data, 66 (2021) 379-388.
- [15] N. Aarab, M. Laabd, H. Eljazouli, R. Lakhmiri, H. Kabli, A. Albourine, Experimental and DFT studies of the removal of pharmaceutical metronidazole from water using polypyrrole, International Journal of Industrial Chemistry, 10 (2019) 269-279.
- [16] Q. Li, Y. Liu, X. Yu, L. Li, X. Zhang, Z. Lu, J. Lin, X. Yang, Y. Huang, Removal of Cr(III)/Cr(VI) from wastewater using defective porous boron nitride: a DFT study, Inorganic Chemistry Frontiers, 5 (2018) 1933-1940.
- [17] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2009) 395502.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3865.
- [19] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 13 (1976) 5188.
- [20] S.U. Hong, S.P. Singh, M. Pyo, W.B. Park, K.-S. Sohn, Density functional theory calculations for the band gap and formation energy of $\text{Pr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7+x\text{N}_2$; a highly disordered compound with low symmetry and a large cell size, Physical Chemistry Chemical Physics, 19 (2017) 16702-16712.
- [21] R. Junejo, N. Shams Jalbani, S. Kaya, G. Serdaroğlu, S. Şimşek, S. Memon, Experimental and DFT Modeling Studies for the Adsorptive Removal of Reactive Dyes from Wastewater, Separation Science and Technology, (2021) 1-15.
- [22] H. Hosseini, S.M. Mousavi, Density functional theory simulation for Cr(VI) removal from wastewater using bacterial cellulose/polyaniline, International Journal of Biological Macromolecules, 165 (2020) 883-901.