

حذف نیترات از محلولهای آبی با استفاده از جاذب نانو حفره سیلیکایی MCM-41 عامل دار شده با گروههای آلی دی آمینی

مهدی ابراهیمی گت کش^۱ حبیباله یونسی^۲ افسانه شهبازی^۳

(دریافت ۹۰/۱۰/۱۶ پذیرش ۹۱/۷/۱۷)

چکیده

نیترات یکی از آلاینده‌های خطرناک محیط‌های آبی است که منجر به بروز مشکلات بهداشتی فراوانی می‌شود. این پژوهش با هدف حذف نیترات از محلولهای آبی با استفاده از میان حفره سیلیکایی MCM-41 عامل دار شده با گروه آلی دی آمینی (NH₂-NH-MCM-41) انجام شد. ابتدا میان حفره MCM-41 سنتز گردید و به روش پیوند تکمیلی با گروههای آلی دی آمینی عامل دار شد. برای شناسایی مواد سنتز شده، از آنالیزهای XRD، BET و FTIR استفاده شد. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های جذب نیترات در سیستم ناپیوسته جذبی، میزان بالای مقدار جذب و درصد حذف را نشان داد. میزان بهینه pH برابر ۷، میزان بهینه جاذب ۵ گرم در لیتر و غلظت اولیه بهینه آنیون نیترات ۱۱۰ میلی گرم در لیتر محاسبه شد. تأثیر زمان تماس جاذب با آنیون نیترات نشان داد که بالاترین میزان جذب در زمان ۱۵ دقیقه است. مقدار جذب برای جاذب NH₂-NH-MCM-41 برابر ۱۵/۷۴ میلی گرم در گرم به دست آمد و درصد حذف آنیون نیترات توسط این جاذب نیز میزان ۷۵ درصد را نشان داد. همچنین داده‌های جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ بررسی و پیشینه ظرفیت جذب تعادلی معادل ۲۹/۸ میلی گرم بر گرم برآورد گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که جاذب میان حفره NH₂-NH-MCM-41 می‌تواند به عنوان جاذبی مناسب برای حذف آنیون‌های نیترات از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: نانو حفره سیلیکایی، NH₂-NH-MCM-41، جذب سطحی، نیترات

Nitrate Removal from Aqueous Solution Using Nanoporous MCM-41 Silica Adsorbent Functionalized with Diamine Group

M. Ebrahimi Gatkash¹

H. Younesi²

A. Shahbazi³

(Received Apr. 18, 2011 Accepted Dec. 21, 2011)

Abstract

Nitrate is one of the contaminants in the aquatic environment and causes health problems. In the present study, removal of nitrate from aqueous solution using the mesoporous MCM-41 silica functionalized with diamine group (NH₂-NH-MCM-41) was investigated. The modification of mesoporous MCM-41 materials by grafting diamine functional groups directly to the surface of a solid adsorbent was studied. The structure of the synthesis materials was characterized by XRD, BET and FT-IR. Results revealed that nitrate adsorption in batch system show high adsorption capacity (15.74 mg/g) and removal percentage (75%). The optimal pH, amount of adsorbent and initial concentration for removal of the nitrate anion on NH₂-NH-MCM-41 were found at 7, 5 g/l and 110 mg/l, respectively. Maximum adsorption capacity was also attained at contact time 15 min for removal of nitrate anion. The experimental data were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherm models and the maximal equilibrium uptake capacity of 29.8 mg/g was obtained. The results of the present study showed that NH₂-NH-MCM-41 adsorbent can be used as an adequate adsorbent for removing anion nitrate from aquatic environments.

Keywords: Nanoporous Materials, NH₂-NH-MCM-41, Adsorption, Nitrate.

1. M.Sc. Student of Environmental Health Eng., Dept. of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modarres University, Noor
2. Assoc. Prof. of Environmental Health Eng., Dept. of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modarres University, Noor (Corresponding Author) (+98 122) 6253101 hunesi@modares.ac.ir
3. Assist. Prof., Institute of Environmental Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور
- ۲- دانشیار مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور (نویسنده مسئول) ۶۲۵۳۱۰۱ (+۹۸ ۱۲۲) hunesi@modares.ac.ir
- ۳- استادیار، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

باریک، حجم زیاد حفره ($0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$)، ظرفیت جذب و مساحت سطح بسیار زیاد ($1500 \text{ m}^2/\text{g}$ - 700)، تعداد زیاد گروه‌های OH (سیلانول) داخل حفره‌های MCM-41 (۴۰ تا ۶۰ درصد) سبب واکنش پذیری سطحی زیاد و سهولت تغییر در خواص سطحی این نانو ماده شده است [۷ و ۸]. سیلیکاهای میان حفره قابلیت کاربرد در زمینه‌های کاتالیزور، محیط زیست (جاذب و سنسور)، نانوفناوری و بیوتکنولوژی را دارند [۹]. کاربرد مواد میان حفره برای جذب انتخابی کاتیون‌ها و آنیون‌ها، ترکیبات آلی (رنگ‌ها و هیدروکربن‌های آروماتیک) و بیومولکول‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۰-۱۴]. همودی و همکاران در سال ۲۰۰۷ از مواد سیلیکای میان حفره‌ای (مزوپورهای سیلیکاتی) با سایت‌های فعال در سطح برای حذف نیترات استفاده کرده‌اند [۱۶].

با توجه به ضرورت حذف آنیون نیترات از آب و پساب و همچنین با توجه به ویژگی‌های مواد میان حفره در پژوهش حاضر روش جذب سطحی با استفاده از سیلیکای نانو حفره NH₂-NH-MCM-41 به منظور حذف نیترات از پساب ساختگی انتخاب شد و کارایی جذب آن مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

مواد مورد استفاده هگزا دیسیل تری متیل آمونیوم برماید^۹، تولوئن خشک (۹۹/۹ درصد)، نیترات سدیم (۹۹ درصد) و هیدروکلریدریک اسید (۳۷ درصد) از شرکت مرک^{۱۰} خریداری شد. هیدروکسید سدیم و تترا اتیل ارتو سیلیکا^{۱۱} ۹۸ درصد از شرکت سیگما آلدريج^{۱۲} خریداری شد. همچنین ۳- (۲- آمینواتیل آمینو) پروپیل تری متوکسی سیلان از شرکت آلفا ایسر^{۱۳} تهیه شد.

۲-۱- سنتز جاذب نانو حفره NH₂-NH-MCM-41

به منظور سنتز جاذب مورد نظر، ابتدا ماده سیلیسی نانو حفره MCM-41 طبق روش چن و همکاران تهیه شد [۱۵]. به این منظور مقدار ۲۰/۴۱ گرم از TEOS به آرامی به محلول ۳/۶۴ گرم از CTAB و ۱/۲ گرم از NaOH و ۱۰۸ گرم آب دیونیزه اضافه و در دمای محیط به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی با دور ۳۰۰ rpm قرار داده شد. سپس محلول به دست آمده به ظرف مناسبی از جنس پلی پروپیلن منتقل شد و به مدت ۹۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس در داخل آون قرار داده شد. پس از

غلظت یون نیترات به عنوان آخرین مرحله اکسیداسیون ترکیبات نیتروژن دار، از شاخصهای مهم شیمیایی آلودگی آب به فاضلابها و پسماندهای جامد است. غلظت طبیعی نیترات در منابع آب زیر زمینی، تحت شرایط هوازی، بستگی به نوع خاک و شرایط زمین شناختی دارد؛ اما از مهم ترین منابع آلودگی نیترات، استفاده از کودهای ازته در کشاورزی به منظور حاصلخیزی خاک است [۱]. نیترات از طریق استفاده از فاضلاب خام به منظور آبیاری اراضی کشاورزی، تجمع زباله‌های شهری و صنعتی، زمین‌های باتلاقی و قطع جنگلها به آبهای زیرزمینی راه می‌یابد و سبب آلودگی منابع آب می‌شود [۲]. آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا^۱ مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۱۰ میلی‌گرم در لیتر اعلام نموده است [۳]. وجود نیترات بالاتر از حد مجاز در آب شرب، یکی از دلایل بیماری تغییر هموگلوبین در کودکان زیر ۶ ماه است که سبب مرگ آنها می‌شود. همچنین مقادیر بالای نیترات در آب آشامیدنی احتمال تشکیل ترکیبات سرطانزای نیتروز آمین را در بزرگسالان افزایش می‌دهد [۴]. متداول ترین روشهای حذف نیترات از پساب عبارت‌اند از ۱- فرایندهای بیولوژیکی شامل نیتریفیکاسیون و دینتریفیکاسیون، جذب باکتریایی، برداشت جلبک، اکسیداسیون تالاب، ۲- فرایندهای شیمیایی شامل کلرزنی، تبادل یونی انتخابی، انعقاد شیمیایی، الکترو دیالیز، اسمز معکوس، جذب سطحی و ۳- فعالیتهای فیزیکی شامل آمونیاک زدایی و فیلتراسیون [۵]. در این میان روش جذب سطحی به دلیل سادگی و عملکرد اقتصادی بهتر و همچنین تولید لجن و مشکلات دفع کمتر، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۶].

طبق طبقه بندی IUPAC^۲، مواد منفذ دار^۳ بر اساس اندازه قطر داخلی منافذ به سه گروه ریز حفره ($< 2 \text{ nm}$)، میان حفره (۲ تا ۵۰ nm) و بزرگ حفره ($> 50 \text{ nm}$) دسته بندی می‌شوند. مواد سیلیکای میان حفره برای اولین بار در سال ۱۹۹۲ سنتز شدند که برخی از این میان حفره‌ها شامل (SBA^۴، M41S^۵، FSM^۶ و HMS^۷) هستند. MCM-41^۸ گروهی از مواد میان حفره هستند که قطر تخلخل آنها از ۱/۵ تا ۱۰ نانومتر قابل تنظیم است. ویژگی بارز این دسته از نانو مواد عبارت است از حفراتی با شکل منظم و تعریف شده (هگزاگونال - استوانه‌ای)، توزیع اندازه حفره‌های

¹ U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

² International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

³ Porous Materials

⁴ Santa Barbara Amorphous no. 15

⁵ Mesoporous Silica Molecular sieve

⁶ Folded-Sheet Mesoporous Material

⁷ Hexagonal Mesoporous Silica

⁸ Mobil Catalytic Material no. 41

⁹ CTAB

¹⁰ Merck

¹¹ TEOS

¹² Sigma-Aldrich

¹³ Alfa Aesar

فیلتر کردن مخلوط، ماده حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۴۰ درجه سلسیوس در کوره تکلیس شد.

به منظور سنتز جاذب NH₂-NH-MCM-41، ابتدا سطح یک گرم از MCM-41 تکلیس شده در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس تحت خلاء فعال شد. سپس ۲۵ میلی لیتر تولوئن خشک و ۱/۲۶۸ میلی لیتر ماده آلی ۳-(۲-آمینواتیل آمینو) پروپیل تری متوکسی سیلان به MCM-41 فعال شده اضافه، و به مدت ۲۴ ساعت در جو خنثی در شرایط رفلکس قرار داده شد. پس از خنک شدن مخلوط، نمونه صاف، و به مدت ۲۴ ساعت با حلال اتانول سوکسوله شد.

۲-۲- شناسایی و تعیین ویژگی های جاذب ساخته شده

به منظور شناسایی ساختار کریستالی جاذبهای سنتز شده MCM-41 و NH₂-NH-MCM-41 آنالیز پراش پرتو ایکس^۱ به وسیله دستگاه پراش مدل فیلیپس مجهز به آند مس در دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. مساحت سطح، اندازه و حجم حفره های MCM-41 قبل و بعد از قرار گرفتن گروه های آمینی روی سطح آن از طریق آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن (BET) به وسیله دستگاه BELsorp-mini II volumetric adsorption analyzer، همچنین آنالیز Japan در دانشگاه تهران اندازه گیری شد. همچنین آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) به منظور شناسایی گروه آلی دی-آمی نی قرار گرفته روی سطح MCM-41 به وسیله دستگاه FT-IR1650 مدل شیمادزو^۲ در دانشگاه پیام نور ساری انجام شد.

۲-۳- آزمایش جذب نیترات در سیستم ناپیوسته جذبی

به منظور انجام آزمایش های جذب آنیون نیترات، ابتدا با استفاده از نمک نیترات سدیم، ذخیره اصلی پساب ساختگی، به غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد. آزمایش ها در ارلن ۲۵۰ میلی لیتری شامل ۱۰۰ میلی لیتر آنیون نیترات، در سرعت ۲۰۰ rpm و در دمای محیط انجام شد. پس از گذشت ۴ ساعت که فرایند جذب به مرحله تعادل رسید، ۵ میلی لیتر از مخلوط برداشته شد و فاز جامد و مایع با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۱۲۰۰۰ rpm برای ۲ دقیقه از یکدیگر جداسازی شد. سپس برای جداسازی ذرات بسیار ریز جاذب، در ادامه محلول سانتریفیوژ شده از فیلتر غشایی با اندازه روزه ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. غلظت آنیون نیترات در محلول زیر صافی با استفاده از دستگاه اسپکترو فتومتر فرابنفش / مرئی لمبادا محصول شرکت پرکین المر ساخت آمریکا^۳ در طول موج ۲۰۵ نانومتر اندازه گیری شد. اثر pH های مختلف (۴، ۵، ۶،

۷ و ۸) بر میزان جذب نیترات در غلظت اولیه ۱۱۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی سینتیک فرایند جذب و به دست آوردن زمان دقیق تعادل فرایند جذب، اثر زمان تماس بر حسب دقیقه به ترتیب ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ انتخاب شد و مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر غلظت اولیه نیترات بر ظرفیت جذب تعادلی جاذب NH₂-NH-MCM-41 در pH برابر ۷ و میزان جاذب ۵ گرم در لیتر در غلظتهای مختلف از آنیون نیترات بر حسب میلی گرم در لیتر به ترتیب برابر با ۳۰، ۵۰، ۱۱۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ مطالعه شد. همچنین مقادیر مختلف از جاذب اضافه شده به محلول (۰/۵، ۱، ۵، ۱۰ و ۱۵ گرم در لیتر) مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است برای دستیابی به نتایج قابل استناد و همچنین به منظور به حداقل رساندن خطای انسان و دستگاهی، آزمایش ها در هر مرحله سه بار تکرار، و مقادیر میانگین در نظر گرفته شد.

در پایان هر آزمایش جذب، ظرفیت جذب تعادلی جاذب (q_e) که عبارت از میلی گرم نیترات جذب شده به ازای هر گرم جاذب است، با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد [۱۶]

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در آن

q_e ظرفیت جذب تعادلی جاذب بر حسب میلی گرم در گرم، V حجم محلول بر حسب لیتر، C₀ غلظت اولیه نیترات در پساب ساختگی بر حسب میلی گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی نیترات در محلول آبی در پایان آزمایش جذب بر حسب میلی گرم در لیتر و m وزن جاذب بر حسب گرم است. همچنین درصد حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از رابطه ۲ به دست آمد

$$R\% = \frac{100(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (2)$$

که در آن

C₀ غلظت اولیه نیترات بر حسب میلی گرم در لیتر، و C_e غلظت تعادلی نیترات بر حسب میلی گرم در لیتر است.

همچنین مطالعات ایزوترم جذب انجام شد و بیشینه ظرفیت جذبی جاذب بر حسب میلی گرم نیترات جذب شده به ازای هر گرم جاذب برآورد شد. مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ که از پرکاربردترین این مدل ها هستند، به ترتیب با استفاده از رابطه ۳ و ۴ توصیف می شوند

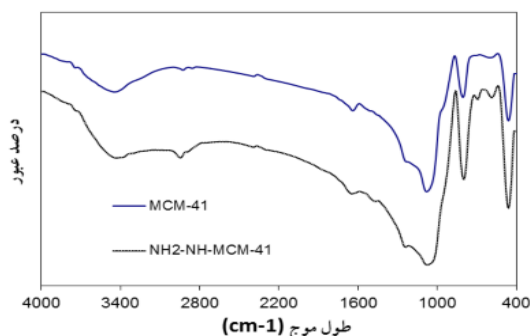
$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

¹ X. Ray Diffraction (XRD)

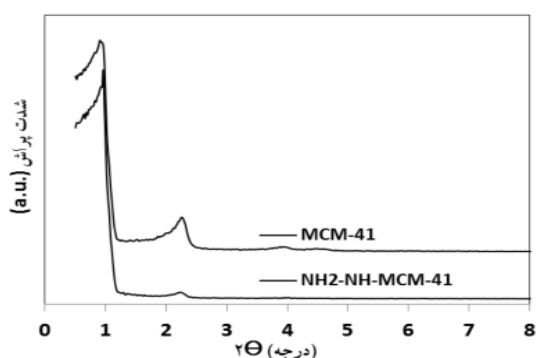
² Shimadzo

³ Lambda 25, Perkin-Elmer, Fremont, CA, USA

به دست آمد که نشان دهنده قرار گرفتن گروه عاملی در درون حفره‌های MCM-41 است.



(الف)



(ب)

شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) (الف)، طیفسنجی مادون قرمز (FTIR) (ب) نانو جاذب‌های سنتز شده MCM-41 و NH₂-NH-MCM-41

۳-۲- اثر پارامترهای مختلف بر میزان جذب نیترات در سیستم ناپیوسته

۳-۲-۱- اثر pH بر میزان جذب

در این پژوهش، با تغییر pH اولیه پس‌آب ساختگی در محدوده ۴ تا ۸، اثر این پارامتر روی میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۲ نتایج به دست آمده از تأثیر pH بر درصد جذب نیترات با غلظت اولیه ۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ به خوبی مشخص است که با افزایش pH از ۴ به ۶، درصد جذب نیترات از ۵۶/۷۵ درصد به ۷۱/۵۵ درصد افزایش یافته است. بیشینه درصد جذب نیترات در pH برابر ۶ و به میزان ۷۱/۵۵ درصد و میزان جذب برابر ۱۵/۷۴ میلی‌گرم در گرم به دست آمد. همچنین میزان جذب در pH برابر ۷ معادل ۶۹/۸۰ درصد (۱۵/۳۴ میلی‌گرم بر گرم) به دست آمد. با افزایش بیشتر pH (از ۶ به ۸) درصد جذب کاهش یافت که ممکن است به علت بروز رقابت با OH⁻ برای نشستن روی قسمت‌های

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (۴)$$

که در این روابط

q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت نیترات در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_m بیشینه ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، b ثابت لانگمیر که بیانگر انرژی جذب است، n و K_f ثابت‌های فروندلیچ که به ترتیب بیانگر بیشینه ظرفیت جذب و شدت جذب هستند. به منظور برازش مدل‌های ایزوترمی بر داده‌های جذب تعادلی و برآورد ثابت‌های هر مدل، با استفاده از برنامه آماری سیگماپلات^۱، مدل‌های رگرسیون غیر خطی مناسب به کار گرفته شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی جاذب نانو حفره‌ای سنتز شده

الگوهای XRD و FTIR جاذب‌های نانو حفره سنتز شده MCM-41 و NH₂-NH-MCM-41 در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل (۱-الف)، در الگوهای پراش اشعه ایکس در جاذب سه پیک به وضوح قابل مشاهده است. شدیدترین پیک در $2\theta = 2/26 = 1.16^\circ$ مربوط به پراش اشعه ایکس از صفحه کریستالی ۱۰۰ است و بیانگر ساختار کریستالی نانو حفره‌ای هگزاگونالی (شش وجهی)^۲ است. همانطور که مشاهده می‌شود، با عامل‌دار کردن MCM-41 شدت پیک کاهش می‌یابد که به دلیل کمتر شدن قطر حفرات و نشستن گروه‌های عاملی در سطح داخلی این حفرات است. نتایج حاصل از آنالیز XRD و پیک‌های به دست آمده از آن با نتایج حاصل از مطالعه پارایدا و همکاران، همچنین چن و همکاران همخوانی داشت [۱۵ و ۱۷]. به جز این پیک شدید، دو پیک ضعیف که به پراش اشعه ایکس از صفحات (۲۰۰) و (۱۱۰) نسبت داده شده است، نیز مشاهده شد که موید تشکیل حفرات با ساختار شش گوشه با درجه نظم بالا است. همچنین با توجه به شکل (۱-ب)، در آنالیز FTIR در تمامی مواد پیک‌های مشاهده شده در ۱۲۲۰، ۱۰۸۰، ۷۹۵ و ۴۷۳ cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-Si در شبکه متراکم سیلیکایی است [۱۸]. حضور پیک در ۶۹۰ و ۱۴۶۰ cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی N-H و ارتعاش خمشی نامتقارن N-H است [۱۹].

اطلاعات مربوط به آنالیز BET نمونه‌های سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است. مساحت سطح ویژه محاسبه شده نمونه‌ها به روش BET برای جاذب MCM-41 برابر ۱۰۰۱/۹ مترمربع بر گرم و برای جاذب NH₂-NH-MCM-41 برابر ۷۶/۳۲ مترمربع بر گرم

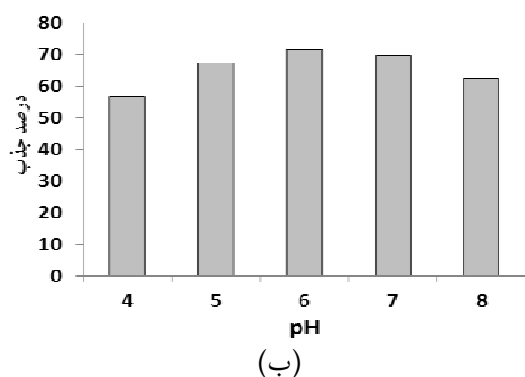
^۱ SigmaPlot

^۲ Hexagonal Structure

جدول ۱- پارامترهای مربوط به آنالیز BET مواد سنتز شده

میانگین قطر منافذ (nm)	ضخامت دیواره (nm)	حجم کل حفره (cm ³ /g)	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	مواد میان حفره
۲/۸۰۶	۱/۲۱	۰/۷۰۲۹	۱۰۰۲	MCM-41
۲/۰۷۶	۱/۲۱	۰/۰۶۸	۷۶/۳۲	NH ₂ -NH-MCM-41

غلظت اولیه نیترا ت مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۲-ب) تأثیر غلظت اولیه نیترا ت بر میزان جذب به وسیله این جاذب در pH برابر ۷ و میزان جاذب ۵ گرم در لیتر را نشان می دهد. همان طور که از شکل مشخص است، با افزایش غلظت اولیه نیترا ت، درصد جذب کاهش یافته است. با افزایش غلظت اولیه نیترا ت، ظرفیت جذب سطحی جاذب افزایش می یابد. زیرا با افزایش غلظت اولیه، تعداد آنیون های در حال رقابت برای پیوند با گروه های فعال آمین موجود در سطح جاذب زیاد تر می شود و در نتیجه مکان های فعال جاذب اشباع می شود. به عبارت دیگر ظرفیت جذب جاذب با زیاد شدن غلظت آنیون های نیترا ت در محلول افزایش می یابد. همچنین افزایش غلظت اولیه آنیون نیترا ت در محلول، منجر به افزایش فعل و انفعال الکترواستاتیکی می شود که مکان های با میل ترکیبی کمتر را برای واکنش با آنیون نیترا ت مهیا می کند [۲۱]. بیشینه ظرفیت جذب نیترا ت به وسیله جاذب NH₂-NH-MCM-41 در غلظت ۲۵۰ میلی گرم در لیتر بوده و معادل ۲۷/۳۱ میلی گرم در لیتر به دست آمد، ولی در این حالت درصد حذف کاهش یافته و به ۵۳/۷۳ درصد رسید. از این بین بهترین غلظت ۱۱۰ میلی گرم در لیتر بود که همراه با بالا بودن میزان جذب (۱۵/۹۲ میلی گرم در لیتر) دارای درصد حذف بالا (۷۲/۳۶ درصد) نیز بود.

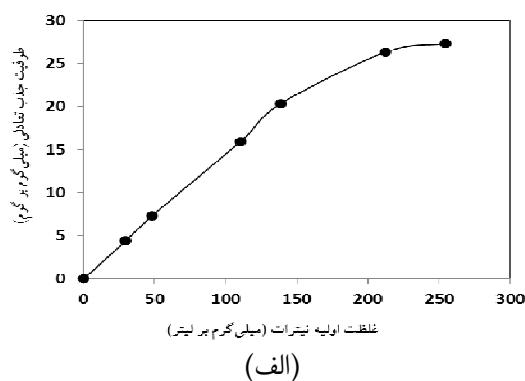


فعال سطح و دفع الکترواستاتیک آنیون نیترا ت به وسیله بار منفی سطح مزوپور در pH های بالا باشد [۲۰]. هر چند بیشینه درصد جذب نیترا ت در pH برابر ۶ به دست آمد، به دلیل اینکه نتایج به دست آمده در pH برابر ۷ نیز بسیار نزدیک به pH برابر ۶ بود، لذا فرایند جذب در pH برابر ۷ که سازگار با طبیعت است، انجام شد. خصوصیات شیمیایی جاذب و جذب شونده با تغییر pH، تغییر می کند. همچنین، pH محلول بر درجه یونیزه شدن آلاینده های مختلف تأثیر می گذارد که در نتیجه منجر به تغییر در سینتیک های واکنش و مشخصه های تعادلی فرایند جذب سطحی می شود [۱۳].

در مطالعه ای که توسط همدودی و همکاران بر روی حذف آنیون های نیترا ت با استفاده از مواد میان حفره صورت گرفته است، نشان داده شده که میزان جذب نیترا ت تحت تأثیر میزان pH است [۶]. در مطالعه مذکور محدوده pH مورد مطالعه از ۲ تا ۱۰ بود و بهینه pH برابر ۶ گزارش شده است که با نتایج این پژوهش همخوانی دارد.

۳-۲-۲- اثر غلظت اولیه نیترا ت بر میزان جذب

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه نیترا ت در پساب ساختگی بر میزان جذب آن به وسیله جاذب NH₂-NH-MCM-41، آزمایش جذب در محدوده ۳۰ تا ۲۵۰ میلی گرم در لیتر از



شکل ۲- الف- تأثیر غلظت اولیه نیترا ت بر ظرفیت جذب تعادلی جاذب NH₂-NH-MCM-41 در pH ۷ و میزان جاذب ۵ گرم در لیتر، ب- تأثیر pH بر درصد جذب نیترا ت به وسیله جاذب NH₂-NH-MCM-41 در غلظت اولیه ۱۱۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر

۳-۲-۳- اثر دز جاذب بر میزان جذب

دز جاذب، پارامتر مهمی است که تعیین کننده ظرفیت جذب سطحی جاذب برای غلظت اولیه مشخص است. به منظور مطالعه تأثیر دز جاذب NH₂-NH-MCM-41 بر درصد جذب نیترات، آزمایش جذب در مقادیر مختلف دز جاذب شامل ۰/۵، ۱، ۵، ۱۰ و ۱۵ گرم در لیتر و در شرایط ثابت از غلظت اولیه نیترات و pH (به ترتیب ۱۱۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر ۷) انجام شد. نتایج اثر مقدار دز جاذب بر میزان جذب در شکل ۳-الف نشان داده شده است. با افزایش دز جاذب، به دلیل زیاد بودن مساحت سطح جاذب نانو حفره و در نتیجه زیاد بودن تعداد مکان های فعال برای ایجاد کمپلکس بین گروه آلی و آنیون های نیترات، درصد جذب افزایش یافته است. بیشترین درصد جذب نیترات از محلول آبی در دز جاذب ۱۵ گرم در لیتر مشاهده شد که برابر ۸۰/۵ درصد بود (شکل ۳-الف). البته ظرفیت جذب تعادلی جاذب با افزایش دوز جاذب کاهش می یابد. بیشترین ظرفیت جذب تعادلی جاذب در دز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر به دست آمد که برابر ۶۷/۳ میلی گرم در گرم بود و منجر به جذب ۳۰/۵۸ درصد از نیترات شد. با توجه به نتایج، بهترین دز جاذب معادل ۵ گرم در لیتر به دست آمد که علاوه بر درصد جذب قابل قبول (۷۱/۵۵ درصد)، دارای ظرفیت جذبی خوبی نیز بود (۱۵/۷۴ میلی گرم در لیتر).

۳-۲-۴- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب

زمان تماس پارامتر مهمی برای استفاده مناسب از یک جاذب در زمینه های کاربردی بوده و بیانگر سرعت جذب در بین پارامترهای مناسب است [۲۲ و ۲۳]. شکل ۳-ب، تأثیر زمان تماس بر جذب نیترات در غلظت اولیه ۱۱۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۵ گرم

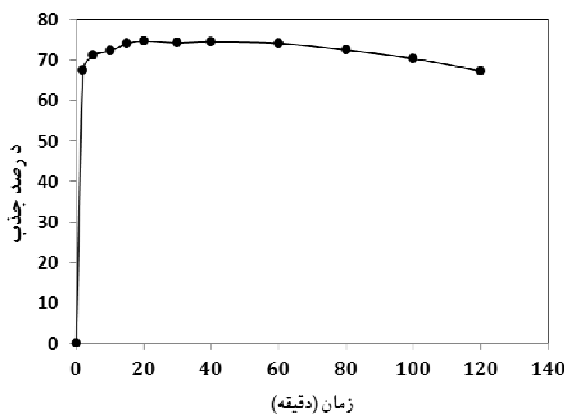
در لیتر را در pH برابر ۷ نشان می دهد. حداکثر جذب در زمان ۱۵ دقیقه محاسبه شده است، ولی با گذشت ۲ دقیقه از زمان تماس، درصد حذف به حداکثر مقدار خود رسید.

۳-۲-۴- مقایسه کارایی جاذب MCM-41 با NH₂-NH-MCM-41

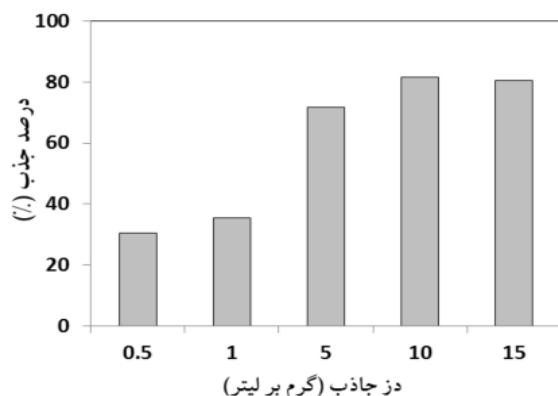
به منظور بررسی اثر عامل دار نمودن نانو جاذب بر روی میزان جذب، فرایند جذب در شرایط یکسان شامل دز جاذب ۵ گرم در لیتر، غلظت اولیه ۱۱۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر ۷ برای هر دو جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که ۷۱/۵۵ درصد (۱۵/۷۴ میلی گرم در گرم) از نیترات به وسیله NH₂-NH-MCM-41 و ۹/۶ درصد (۲/۱۲ میلی گرم در گرم) نیترات به وسیله MCM-41 جذب شده است. لذا عامل دار نمودن سطح نانو سیلیکا سبب افزایش چشمگیر کارایی آن شده است.

۳-۲-۵- ایزوترم جذب نیترات

فرایند جذب تعادلی با استفاده از مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ مدل سازی شد (شکل ۴ و جدول ۲). همان طور که در جدول ۲ نیز آورده شده است هر دو مدل از ضریب همبستگی بسیار بالایی برخوردارند و هر دو مدل به خوبی با داده های جذب تعادلی برازش یافته اند؛ اما از مقایسه بیشینه ظرفیت جذب تعادلی تجربی و بیشینه ظرفیت جذب تعادلی برآورد شده به وسیله مدل های ایزوترمی، نتیجه می شود که برآوردهای حاصل از مدل لانگمیر به نتایج تجربی نزدیک تر است. بنابراین در این مطالعه مدل لانگمیر به عنوان مدل مناسب انتخاب شد. براساس مدل لانگمیر، بیشینه ظرفیت جذب تعادلی (q_m) برای نیترات، ۲۹/۸ میلی گرم نیترات به ازای هر گرم NH₂-NH-MCM-41 برآورد شد (جدول ۲).



(ب)



(الف)

شکل ۳-الف- اثر دز جاذب و ب- تأثیر زمان تماس بر درصد جذب نیترات به وسیله جاذب NH₂-NH-MCM-41 در غلظت اولیه ۱۱۰ میلی گرم در لیتر و pH ۷

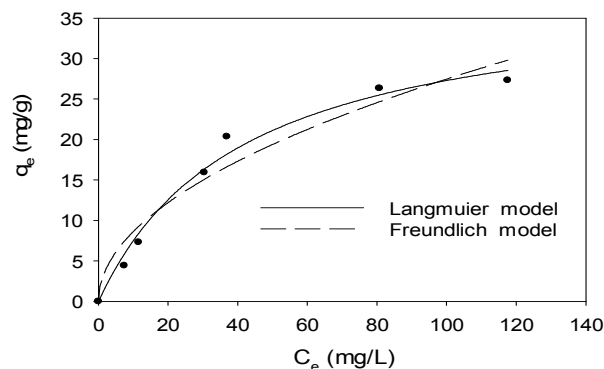
جدول ۲- مدل سازی جذب نیترات روی $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ با استفاده از مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ و مقایسه بیشینه ظرفیت جذب تجربی و برآورد شده

پارامترهای مدل فروندلیچ				پارامترهای مدل لانگمیر				q_e (mg/g)	فلز
SE	R^2	n	k_f (l/mg)	SE	R^2	b (l/mg)	q_m (mg/g)		
۰/۹۱	۰/۹۷۴	۱/۹۸	۲/۷۱	۰/۲۵	۰/۹۹۳	۰/۰۲۴۲	۲۸/۹	۱۹/۷۴	نیترات

سنتر گردید که نتایج FTIR این را به خوبی نشان می دهد. نتایج حاصل از آزمایش های جذب، میزان بهینه pH برابر ۷، میزان جاذب ۵ گرم در لیتر و غلظت اولیه آنیون نیترات برابر با ۱۱۰ میلی گرم در لیتر به دست آمد. همچنین با گذشت ۱۵ دقیقه از زمان تماس جاذب با آنیون نیترات، حداکثر کارایی جذب حاصل شد. مقدار جذب برای $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ برابر ۱۵/۷۴ میلی گرم در لیتر به دست آمد و درصد حذف آنیون نیترات توسط این جاذب ۷۵ درصد بود.

۵- قدردانی

انجام پژوهش حاضر با استفاده از پشتیبانی مالی و علمی دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو صورت گرفت که به این وسیله صمیمانه تشکر می شود. نویسندگان این مقاله همچنین بر خود واجب می دانند که مراتب تشکر و قدردانی را از خانم مهندس منظر حق دوست، تکنیسین آزمایشگاه محیط زیست دانشکده منابع طبیعی به دلیل کمک های فنی و وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به دلیل حمایت های مالی و علمی به عمل آورند.



شکل ۴- مدل سازی جذب تعادلی نیترات بر روی $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ با استفاده از مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ

۴- نتیجه گیری

این پژوهش با هدف ساخت سیلیکای نانو حفره $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ برای حذف نیترات از محلول های آبی انجام شد. نتایج حاصل از XRD و پیک های حاصل از آن و همچنین نتایج حاصل از آنالیز BET، موفق بودن سنتر MCM-41 را تأیید کردند. همچنین گروه عاملی آمین بر سطح MCM-41 نشانده شد و جاذب مورد نظر

۶- مراجع

- 1- Esmaeili-sari, A. (2001). *Pollutants, health and standard in environment*, Naghsh Mehr Pub., Tehran. (In Persian)
- 2- Lin, S.H., and Wu, C.L. (1996). "Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange." *Water Research*, 30(8), 1851-1857.
- 3- EPA. (2010). "Basic information about nitrate in drinking water." <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/nitrate.cfm>> (July 2011).
- 4- Wright, R.O., Lewander, W.J., and Woolf, A.D. (1999). "Methemoglobinemia: Etiology, pharmacology, and clinical management." *Annals of Emergency Medicine*, 34(5), 646-656.
- 5- Öztürk, N., and Bektas, T.E. (2004). "Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials." *J. of Hazardous Materials*, 112(1-2), 155-162.
- 6- Hamoudi, S., Saad, R., and Belkacemi, K. (2007). "Adsorptive removal of phosphate and nitrate anions from aqueous solutions using ammonium-functionalized mesoporous silica." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(25), 8806-8812.

- 7- Selvam, P., Bhatia, S.K., and Sonwane, C.G. (2001). "Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(15), 3237-3261.
- 8- Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica." *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 70-79.
- 9- Srisuda, S., and Virote, B. (2008). "Adsorption of formaldehyde vapor by amine-functionalized mesoporous silica materials." *J. of Environmental Sciences*, 20(3), 379-384.
- 10- Lam, K.F., Ho, K.Y., Yeung, K.L., and McKay, G. (2004). "Selective adsorbents from chemically modified ordered mesoporous silica, in studies in surface science and catalysis." *Proc. of the 14th International Zeolite Conf.*, Cape Town, South Africa, 2981-2986.
- 11- Shahbazi, A., Younesi, H., and Badiei, A. (2011). "Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column." *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 505-518.
- 12- Juang, L.-C., Wang, C.-C., and Lee, C.-K. (2006). "Adsorption of basic dyes onto MCM-41." *Chemosphere*, 64(11), 1920-1928.
- 13- Mangrulkar, P.A., Kamble, S. P., Meshram, J., and Rayalu, S.S. (2008). "Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41." *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 414-421.
- 14- Kislner, M. J., Dahler, A., Stevens, G.W., O'connor, A.J. (2001). "Separation of biological molecules using mesoporous molecular sieves." *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45, 769-774.
- 15- Chen, H., and Wang, Y. (2002). "Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity." *Ceramics International*, 28(5), 541-547.
- 16- Vasconcelos, H.L. (2008). "Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption." *Reactive and Functional Polymers*, 68(2), 572-579.
- 17- Parida, K.M., and Rath, D. (2009). "Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction." *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 310(1-2), 93-100.
- 18- Wang, X., Lin, K.S., Chan, J.C.C., and Cheng, S. (2007). "Direct synthesis and catalytic applications of ordered large pore aminopropyl-functionalized SBA-15 mesoporous materials." *J. of Physical Chemistry B*, 109(5), 1763-1769.
- 19- Li, J., Miao, M., Hao, Y., Zhao, J., Sun, X., and Wang, L. (2008). "Synthesis, amino-functionalization of mesoporous silica and its adsorption of Cr(VI)." *J. of Colloid and Interface Science*, 318(2), 309-314.
- 20- Bhatnagar, A., Kumar, E., and Sillanpää, M. (2010). "Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies." *Chemical Engineering Journal*, 163(3), 317-323.
- 21- Baldrian, P. (2003). "Interactions of heavy metals with white-rot fungi." *Enzyme and Microbial Technology*, 32(1), 78-91.
- 22- SarI, A., and Tuzen, M. (2009). "Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass." *J. of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1004-1011.
- 23- Özer, A., and Özer, D. (2003). "Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: Determination of biosorption heats." *J. of Hazardous Materials*, 100(1-3), 219-229.