

# 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<sup>۱</sup> حبيب‌اله یونسی<sup>۲</sup> افسانه شهبازی<sup>۳</sup>

(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 عامل‌دار شده با گروه آلی دی آمینی (NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41) انجام شد. ابتدا میان حفره MCM-41 سنتز گردید و به روش پیوند تکمیلی با گروههای آلی دی آمینی عامل‌دار شد. برای شناسایی مواد سنتز شده، از آنالیزهای XRD، BET و FTIR استفاده شد. نتایج به‌دست 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 NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 برابر ۱۵/۷۴ میلی گرم در گرم به‌دست 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 به‌دست آمده نشان داد که جاذب میان حفره NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 می‌تواند به‌عنوان جاذبی مناسب برای حذف آنیون‌های نیترات از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** نانو حفره سیلیکایی، NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41، جذب سطحی، نیترات

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

M. Ebrahimi Gatkash<sup>1</sup>

H. Younesi<sup>2</sup>

A. Shahbazi<sup>3</sup>

(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 (NH<sub>2</sub>-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 NH<sub>2</sub>-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 NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 adsorbent can be used as an adequate adsorbent for removing anion nitrate from aquatic environments.

**Keywords:** Nanoporous Materials, NH<sub>2</sub>-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) (+۹۸ ۱۲۲) ۶۲۵۳۱۰۱ 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 NH<sub>2</sub>-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<sup>۹</sup>، تولوئن خشک (۹۹/۹ درصد)، نیترات سدیم (۹۹ درصد) و هیدروکلریدریک اسید (۳۷ درصد) از شرکت مرک<sup>۱۰</sup> خریداری شد. هیدروکسید سدیم و تترا اتیل ارتو سیلیکا<sup>۱۱</sup> ۹۸ درصد از شرکت سیگما آلدريج<sup>۱۲</sup> خریداری شد. همچنین ۳- (۲- آمینواتیل آمینو) پروپیل تری متوکسی سیلان از شرکت آلفا ایسر<sup>۱۳</sup> تهیه شد.

### ۲-۱- سنتز جاذب نانو حفره NH<sub>2</sub>-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<sup>۱</sup> 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 دنیتریفیکاسیون، 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<sup>۲</sup>، مواد منفذ دار<sup>۳</sup> بر اساس اندازه قطر داخلی منافذ به سه گروه ریز حفره ( $< 2 \text{ nm}$ )، میان حفره (۲ تا ۵۰ nm) و بزرگ حفره ( $> 50 \text{ nm}$ ) دسته‌بندی می‌شوند. مواد سیلیکای میان حفره برای اولین بار در سال ۱۹۹۲ سنتز شدند که برخی از این میان حفره‌ها شامل (SBA<sup>۴</sup>، M41S<sup>۵</sup>، FSM<sup>۶</sup> و HMS<sup>۷</sup>) هستند. MCM-41<sup>۸</sup> 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

<sup>1</sup> U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

<sup>2</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

<sup>3</sup> Porous Materials

<sup>4</sup> Santa Barbara Amorphous no. 15

<sup>5</sup> Mesoporous Silica Molecular sieve

<sup>6</sup> Folded-Sheet Mesoporous Material

<sup>7</sup> Hexagonal Mesopous Silica

<sup>8</sup> Mobil Catalytic Material no. 41

<sup>9</sup> CTAB

<sup>10</sup> Merck

<sup>11</sup> TEOS

<sup>12</sup> Sigma-Aldrich

<sup>13</sup> Alfa Aesar

۷ و ۸) بر میزان جذب نیترات در غلظت اولیه ۱۱۰ میلی‌گرم 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 NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 در pH برابر ۷ و میزان جاذب ۵ گرم در لیتر در غلظتهای مختلف از آنیون نیترات بر حسب میلی‌گرم 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، آزمایش‌ها در هر مرحله سه بار تکرار، و مقادیر میانگین در نظر گرفته شد.

در پایان هر آزمایش جذب، ظرفیت جذب تعادلی جاذب (q<sub>e</sub>) که عبارت از میلی‌گرم 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<sub>e</sub> ظرفیت جذب تعادلی جاذب بر حسب میلی‌گرم در گرم، V حجم محلول بر حسب لیتر، C<sub>0</sub> غلظت اولیه نیترات در پساب ساختگی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C<sub>e</sub> غلظت تعادلی نیترات در محلول آبی در پایان آزمایش جذب بر حسب میلی‌گرم 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

C<sub>0</sub> غلظت اولیه نیترات بر حسب میلی‌گرم در لیتر، و C<sub>e</sub> غلظت تعادلی نیترات بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

همچنین مطالعات ایزوترم جذب انجام شد و بیشینه ظرفیت جذبی جاذب بر حسب میلی‌گرم نیترات جذب شده به ازای هر گرم جاذب برآورد شد. مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ که از پرکاربردترین این مدل‌ها هستند، به ترتیب با استفاده از رابطه ۳ و ۴ توصیف می‌شوند

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

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

به منظور سنتز جاذب NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41، ابتدا سطح یک گرم از MCM-41 تکلیس شده در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس تحت خلاء فعال شد. سپس ۲۵ میلی‌لیتر تولوئن خشک و ۱/۲۶۸ میلی‌لیتر 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 رفلاکس 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 ویژگی‌های جاذب ساخته شده

به منظور شناسایی ساختار کریستالی جاذبهای سنتز شده MCM-41 و NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 آنالیز پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> به وسیله دستگاه پراش مدل فیلیپس مجهز به آند مس در دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. مساحت سطح، اندازه و حجم حفره‌های MCM-41 قبل و بعد از قرار گرفتن گروه‌های آمینی روی سطح آن از طریق آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن (BET) به وسیله دستگاه BELsorp-mini II volumetric adsorption analyzer، در دانشگاه تهران اندازه‌گیری 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<sup>۲</sup> در دانشگاه پیام نور ساری انجام شد.

## ۲-۳- آزمایش جذب نیترات در سیستم ناپیوسته جذبی

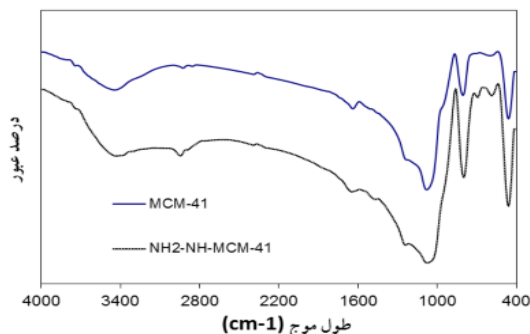
به منظور انجام آزمایش‌های جذب آنیون نیترات، ابتدا با استفاده از نمک نیترات سدیم، ذخیره اصلی پساب ساختگی، به غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. آزمایش‌ها در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری شامل ۱۰۰ میلی‌لیتر آنیون نیترات، در سرعت ۲۰۰ rpm و در دمای محیط انجام شد. پس از گذشت ۴ ساعت که فرایند جذب به مرحله تعادل رسید، ۵ میلی‌لیتر 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<sup>۳</sup> در طول موج ۲۰۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. اثر pH های مختلف (۴، ۵، ۶،

<sup>1</sup> X. Ray Diffraction (XRD)

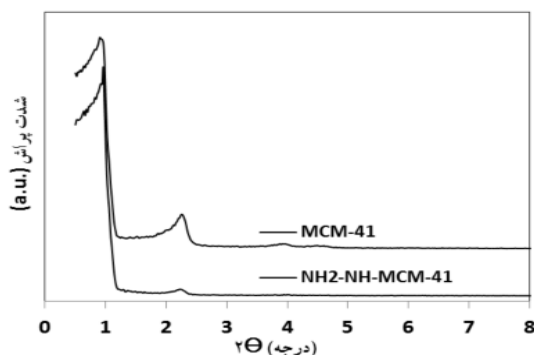
<sup>2</sup> Shimadzo

<sup>3</sup> 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 NH<sub>2</sub>-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 پساب 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<sup>-</sup> 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<sup>۱</sup>، 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 NH<sub>2</sub>-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  $2\theta = 2/26 = 20$  مربوط به پراش اشعه ایکس از صفحه کریستالی ۱۰۰ است و بیانگر ساختار کریستالی نانو حفره‌ای هگزاگونالی (شش وجهی) 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 NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 برابر ۷۶/۳۲ مترمربع بر گرم

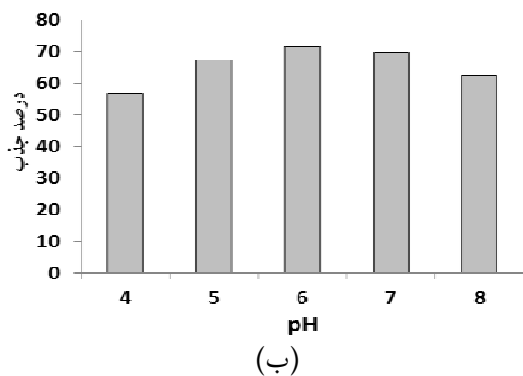
<sup>1</sup> SigmaPlot

<sup>2</sup> Hexagonal Structure

جدول ۱- پارامترهای مربوط به آنالیز BET مواد سنتز شده

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

غلظت اولیه نیترات مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۲-ب) تأثیر غلظت اولیه نیترات بر میزان جذب به وسیله این جاذب در pH برابر ۷ و میزان جاذب ۵ گرم در لیتر را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، با افزایش غلظت اولیه نیترات، درصد جذب کاهش یافته است. با افزایش غلظت اولیه نیترات، ظرفیت جذب سطحی جاذب افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش غلظت اولیه، تعداد آنیون‌های در حال رقابت برای پیوند با گروه‌های فعال آمین موجود در سطح جاذب زیادتر می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌شود. به عبارت دیگر ظرفیت جذب جاذب با زیاد شدن غلظت آنیون‌های نیترات در محلول افزایش می‌یابد. همچنین افزایش غلظت اولیه آنیون نیترات در محلول، منجر به افزایش فعل و انفعال الکترواستاتیکی می‌شود که مکان‌های با میل ترکیبی کمتر را برای واکنش با آنیون نیترات مهیا می‌کند [۲۱]. بیشینه ظرفیت جذب نیترات به وسیله جاذب NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 در غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر بوده و معادل ۲۷/۳۱ میلی‌گرم 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 میلی‌گرم در لیتر بود که همراه با بالا بودن میزان جذب (۱۵/۹۲ میلی‌گرم در لیتر) دارای درصد حذف بالا (۷۲/۳۶ درصد) نیز بود.

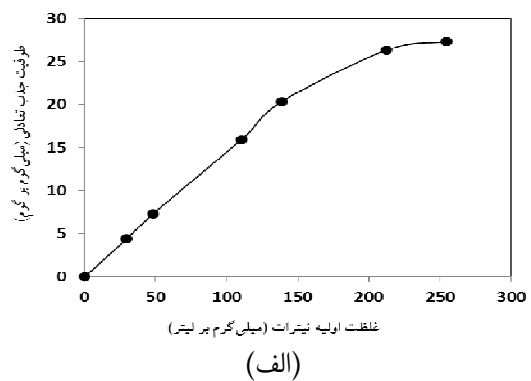


فعال سطح و دفع الکترواستاتیک آنیون نیترات به وسیله بار منفی سطح مزوپور در pH های بالا باشد [۲۰]. هر چند بیشینه درصد جذب نیترات در pH برابر ۶ به دست آمد، به دلیل اینکه نتایج به دست آمده در pH برابر ۷ نیز بسیار نزدیک به pH برابر ۶ بود، لذا فرایند جذب در pH برابر ۷ که سازگار با طبیعت است، انجام شد. خصوصیات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

در مطالعه ای که توسط همدودی و همکاران بر روی حذف آنیون‌های نیترات با استفاده از مواد میان حفره صورت گرفته است، نشان داده شده که میزان جذب نیترات 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 نیترات بر میزان جذب

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه نیترات در پساب ساختگی بر میزان جذب آن به وسیله جاذب NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41، آزمایش جذب در محدوده ۳۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر از

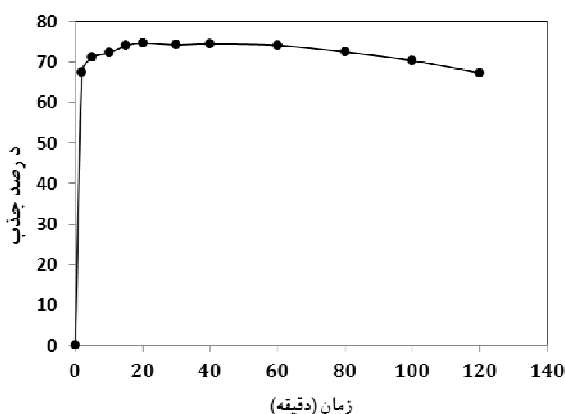


شکل ۲-الف - تأثیر غلظت اولیه نیترات بر ظرفیت جذب تعادلی جاذب NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 در pH ۷ و میزان جاذب ۵ گرم در لیتر، ب- تأثیر pH بر درصد جذب نیترات به وسیله جاذب NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 در غلظت اولیه ۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر

در لیتر را در pH برابر ۷ نشان می‌دهد. 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 NH<sub>2</sub>-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 میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۷ برای هر دو جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که ۷۱/۵۵ درصد (۱۵/۷۴ میلی‌گرم در گرم) از نیترات به وسیله NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 و ۹/۶ درصد (۲/۱۲ میلی‌گرم در گرم) نیترات به وسیله MCM-41 جذب شده است. لذا عامل دار نمودن سطح نانو سیلیکا سبب افزایش چشمگیر کارایی آن شده است.

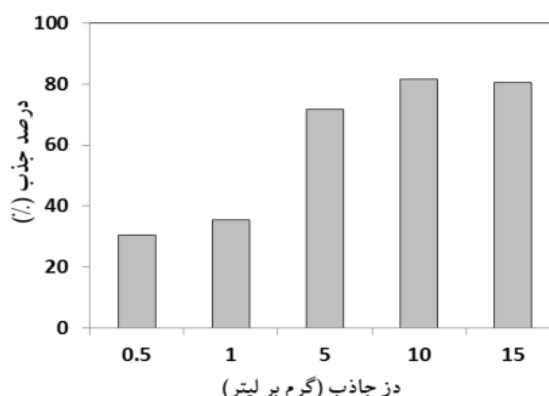
**۳-۲-۵- ایزوترم جذب نیترات**  
فرایند جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ مدل‌سازی شد (شکل ۴ و جدول ۲). همان‌طور که در جدول ۲ نیز آورده شده است هر دو مدل از ضریب همبستگی بسیار بالایی برخوردارند و هر دو مدل به خوبی با داده‌های جذب تعادلی برازش یافته‌اند؛ اما از مقایسه بیشینه ظرفیت جذب تعادلی تجربی و بیشینه ظرفیت جذب تعادلی برآورد شده به وسیله مدل‌های ایزوترمی، نتیجه می‌شود 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<sub>m</sub>) برای نیترات، ۲۹/۸ میلی‌گرم نیترات به ازای هر گرم NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 برآورد شد (جدول ۲).



(ب)

**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 NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 بر درصد جذب نیترات، آزمایش جذب در مقادیر مختلف دز جاذب شامل ۵، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ گرم در لیتر و در شرایط ثابت از غلظت اولیه نیترات و pH (به ترتیب ۱۱۰ میلی‌گرم 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 مکان‌های فعال برای ایجاد کمپلکس بین گروه آلی و آنیون‌های نیترات، درصد جذب افزایش یافته است. بیشترین درصد جذب نیترات از محلول آبی در دز جاذب ۱۵۰ گرم در لیتر مشاهده شد که برابر ۸۰/۵ درصد بود (شکل ۳-الف). البته ظرفیت جذب تعادلی جاذب با افزایش دوز جاذب کاهش می‌یابد. بیشترین ظرفیت جذب تعادلی جاذب در دز جاذب ۵/۵ گرم در لیتر به دست آمد که برابر ۶۷/۳ میلی‌گرم 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 میلی‌گرم در لیتر).

**۳-۲-۴- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب**  
زمان تماس پارامتر مهمی برای استفاده مناسب از یک جاذب در زمینه‌های 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 میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۵ گرم



(الف)

شکل ۳-الف- اثر دز جاذب و ب- تأثیر زمان تماس بر درصد جذب نیترات به وسیله جاذب NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 در غلظت اولیه ۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر و pH ۷

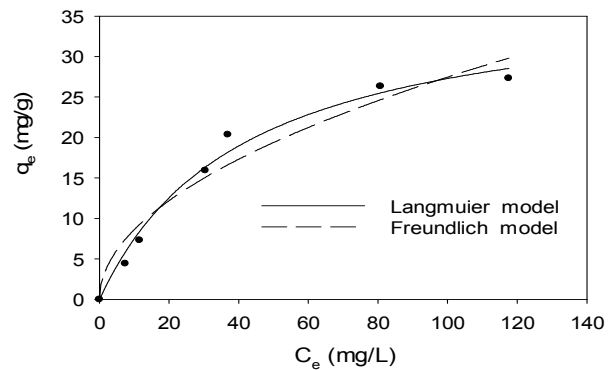
جدول ۲- مدل سازی جذب نیترات روی  $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$  با استفاده از مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ و مقایسه بیشینه ظرفیت جذب تجربی و برآورد شده

پارامترهای مدل فروندلیچ				پارامترهای مدل لانگمیر				$q_{eq}$ (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

سنتز گردید که نتایج FTIR این را به خوبی نشان می دهد. نتایج حاصل از آزمایش های جذب، میزان بالای مقدار جذب و درصد حذف را نشان می دهد. 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 سنتز  $\text{MCM-41}$  را تأیید کردند. همچنین گروه عاملی آمین بر سطح  $\text{MCM-41}$  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 14<sup>th</sup> 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- Kislser, 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.