

تهیه، شناسایی و بررسی کاربرد نانوجندسازه ZnO/Bentonite در حذف نیتрат از آبها

رباب شاهی^۱، معصومه خاتمیان^{۲*} و بهارک دیوبند^۳

۱- کارشناس ارشد شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- استاد شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۳- دکتری شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۷، بازنگری: تیر ۱۳۹۷، پذیرش: تیر ۱۳۹۷

چکیده: بنتونیت یک کانی رسی است که به دلیل داشتن مساحت سطح بالا گزینه مناسبی برای نشان دادن نانوذره‌های اکسید فلزی مانند روی اکسید بر آن و در نتیجه تهیه نانوجندسازه است. در سال‌های اخیر، کاربردهای متفاوتی از این نوع نانوجندسازه‌ها در تصفیه آب و پساب توسط پژوهشگران بررسی شده است. بر همین اساس در این کار پژوهشی، نمونه بنتونیت با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای پودر شد. سپس، با روش تخریب ژل تحت تابش امواج فراصوت و با استفاده از نشاسته، نانوجندسازه ZnO/Bentonit تهیه شد. نانوجندسازه تهیه شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX) شناسایی و کارایی نمونه برای حذف یون نیترات از آب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فاکتورهای محیطی از قبیل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت آنیون نیترات در درصد حذف مؤثر هستند. با به دست آوردن شرایط بهینه، مشاهده شد که ۰.۶ گرم از نانوجندسازه، ۷۰٪ نیترات موجود در آب حاوی ۳۰ mg/l نیترات را حذف می‌کند.

واژه‌های کلیدی: بنتونیت، روی اکسید، نانوجندسازه، حذف نیترات

مقدمه

مهم‌ترین آلاینده‌های آب است که اثرات زیان‌آوری بر سلامت موجودات زنده و محیط‌زیست دارد [۲ و ۱]. وجود نیترات بیش از حد مجاز در آب آشامیدنی زمانی خطرناک خواهد شد که در دستگاه گوارش فرم نیترات به نیتريت تبدیل شود. نیتريت، آهن موجود در هموگلوبین گلوبول‌های قرمز خون را اکسید می‌کند که این حالت را متهموگلوبینمیا^۱ یا سندرم کودکان آبی می‌نامند. عدم حضور اکسیژن منجر به کبودی پوست، از بین رفتن برخی از سلول‌های

در عصر حاضر به لحاظ گسترش فعالیت‌های انسانی، کشاورزی و شهرک‌های صنعتی، آلودگی‌های حاصل از مواد سمی، فلزهای سنگین و سایر آلاینده‌های آلی و معدنی، زندگی بسیاری از موجودات زنده را به خطر انداخته است. تولیدهای صنعتی، انواع متفاوتی از پساب‌ها را به وجود می‌آورد که با توجه به نوع صنعت دارای ویژگی‌ها و سطوح متفاوتی از آلاینده‌ها هستند. نیترات از

1. Methomoglobinemia

با انرژی کاف نوار حدود $eV37/3$ است که از نظر ویژگی نوری، کاتالیستی و فتوشیمیایی حائز اهمیت است که تثبیت نانوذره‌های نیم‌رسانا بر سطح بنتونیت ویژگی فتوکاتالیستی نانوجندسازه را بهبود می‌بخشد [۱۹]. در پژوهش حاضر، ابتدا بنتونیت با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای آسیاب و به یک جاذب در مقیاس نانو تبدیل شد. سپس، با بهره‌گیری از مواد دوست‌دار محیط‌زیست و مقرون به‌صرفه با روشی آسان، نانوجندسازه ZnO/Bentonite تهیه و پس از شناسایی با روش‌های متفاوت کارایی آن برای نخستین بار در حذف یون نیترات از آب بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

در این پژوهش، تمام مواد شیمیایی شامل روی استات دوآبه، سیتریک اسید، پتاسیم نیترات، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. همچنین، بنتونیت مورد استفاده در این پژوهش از معدنی در استان آذربایجان شرقی تهیه شده است. برای پودر کردن بنتونیت آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مدل Narya MPM 2*250 H به کار گرفته شد. نمونه‌های تهیه شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) با به‌کارگیری دستگاه پراش سنج^۲ مدل D500 Siemens شناسایی شدند. طیف‌های FTIR با کمک دستگاه طیف‌سنج Brucker Model Tensor27 گزارش شده است. تصاویر SEM و آنالیز EDX نمونه‌ها با دستگاه Tescan^۱ MIRA3 FEG-SEM ثبت شد. برای طیف UV-Vis از طیف‌سنج مدل Shimadzo 1700 استفاده شد.

پودر کردن بنتونیت

برای به‌دست آوردن پودر نرم از بنتونیت در مقیاس نانومتری و تفکیک ذره‌ها، از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای (گونه‌ای از آسیاب‌های صنعتی) با گلوله‌های فولادی استفاده شد. بدین منظور در این پروژه، ابتدا گلوله‌های آسیاب‌کننده درون محفظه‌ها قرار گرفت. سپس، به مقدار مساوی درون هر کدام از محفظه‌ها بنتونیت

بدن، آسیب کبدی و سرطان می‌شود [۶۳]. آلودگی‌های به‌دست آمده از پساب‌های کشاورزی و شهری، دفع فاضلاب‌های تصفیه نشده، پساب تولیدهای صنعتی، تجزیه پسماندهای انسانی و حیوانی باعث آلودگی آب‌ها به نیترات می‌شود. همچنین، استفاده از کودهای نیترا ته از جمله منابع عمده ورود نیترات به آب هستند. این کودها در اثر تجزیه شدن و انحلال در آب‌های باران و کشاورزی به‌صورت آب‌های جاری، به قسمت عمقی زمین فرو می‌روند [۷]. در سال‌های اخیر، پژوهشگران درصدد ابداع فناوری‌های نوین و روش‌های جدید تصفیه برای بالا بردن بازده روش‌های تصفیه رایج و همچنین، ایجاد روش‌هایی آسان و کم‌هزینه هستند. بنابراین، پژوهش‌های پژوهشگران برای حذف آلاینده‌ها و تصفیه پساب‌های صنعتی بیشتر شده است. در این زمینه، نانورس‌ها به دلیل داشتن مساحت سطح بالا کارایی بهتری در تصفیه آب و پساب دارند. نسبت بالای سطح به حجم این مواد، سبب افزایش واکنش‌پذیری نانوذره‌ها با آلاینده‌ها می‌شود [۸]. از جمله این مواد، رسی بنتونیت است. بنتونیت یک فیلسیلیکات آلومینیم‌دار است که به دلیل دسترسی آسان و کم‌هزینه بودن برای حذف آلاینده‌های آب و فاضلاب در نقش جاذب استفاده می‌شود. این ماده معدنی که بیشتر حاوی مونت‌موریلونیت^۱ است با داشتن ساختار لایه‌ای در طبیعت به فراوانی یافت شده و توانایی جذب سطحی دارد. همچنین، کاتیون‌های بین‌لایه‌ای این ماده می‌توانند با دیگر کاتیون‌های آلی و معدنی جایگزین شوند [۹ تا ۱۱]. در سال‌های اخیر، بنتونیت به یکی از پایه‌های اصلی در ساخت نانوجندسازه‌ها تبدیل شده است که با نانوذره‌های فلزی و اکسید فلزی مانند آلومینیم [۱۲]، آهن اکسید [۱۳]، تیتانیم اکسید [۱۴] و روی اکسید [۱۵] ترکیب شده و کاربردهای گوناگونی از آن توسط پژوهشگران بررسی شده است [۱۶]. این کانی به‌عنوان یک‌ذره رسی با داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فرد مانند سطح ویژه بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی و جاذب بودن می‌تواند با نانو روی اکسید ترکیب شده و چندسازه مؤثری را با استفاده از روش‌هایی مانند رسوب‌دهی بازی [۱۷] و سل-ژل [۱۸] تشکیل دهد. روی اکسید یک نیم‌رسانا

1. Montmorillonite 2. Diffractometer

مقطر تهیه شد. محلول‌های با غلظت کمتر، از به حجم رساندن مقادیر معینی از محلول مادر به دست آمدند. طبق روش استاندارد BNO₃ - 4500 آزمایش‌های آب و فاضلاب [۲۲] با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis، مقدار جذب نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. λ_{max} در گستره ۲۲۰ nm مربوط به جذب نیترات است. در این پژوهش، برای محاسبه تغییرات غلظت باقی‌مانده محلول نیترات از منحنی استاندارد جذب در برابر غلظت، ضریب جذب مولی نیترات محاسبه و با استفاده از قانون بیرلامبرت^۱ غلظت‌های نهایی به دست آمد. همچنین، نمودارهای هم‌دما جذب برای توضیح حالت تعادل جذبی در محلول‌های آبی بررسی شدند. درصد حذف نیترات از معادله ۱ به دست آمد.

$$(1) \quad \text{درصد حذف} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100$$

همچنین، مقدار ظرفیت جذب با معادله ۲ محاسبه شد.

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

که q_e مقدار یون جذب‌شده بر جاذب پس از فرایند جذب (ظرفیت جذب) برحسب (mg.g)^{-۱}، v حجم محلول برحسب لیتر، m جرم جاذب برحسب گرم، C_0 غلظت اولیه نیترات و C_e غلظت نهایی محلول نیترات در زمان‌های مشخص است.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی الگوهای XRD

شکل ۱ الگوی XRD بنتونیت خام را نشان می‌دهد. پیک‌های شاخص این الگو با صرف‌نظر از پیک‌های مربوط به ناخالصی‌ها مربوط به فاز مونتموریلونیت (JCPDS card No.: 03-0019)^۲ است که در 2θ برابر با ۷٫۲۶، ۱۹٫۷۵ و ۲۱٫۸۷ درجه ظاهر شده است. در این الگو افزون بر مونتموریلونیت به‌عنوان کانی اصلی، کانی‌های همراه دیگری نیز وجود دارند.

خام ریخته شد. نمونه‌ها در آسیاب سیاره‌ای تحت تأثیر عملیات مکانیکی به مدت ۴ ساعت قرار گرفت.

تهیه نانوجندسازه ZnO/Bentonite

در این پژوهش، برای تهیه نانوجندسازه ZnO/Bentonite از روش تخریب ژل [۲۰]، تحت تأثیر امواج فراصوت استفاده شد و سعی شد تا از مواد زیست سازگار استفاده شود. بدین منظور، روی استات به‌عنوان پیش ماده، نشاسته به‌عنوان فاصله‌انداز و سیتریک اسید به‌عنوان عامل کمپلکس کننده به‌کاربرده شد. سپس، با افزودن بنتونیت آسیاب شده حین تهیه نانوذره‌های روی اکسید به محیط واکنش، ژل به دست آمد. در نهایت، با گرمادهی در کوره و سوختن مواد آلی نانوجندسازه به دست آمد. روش تخریب ژل، یک روش ارزان، سریع و با بازده بالا است که در زمان بسیار کم تهیه مقادیر زیادی از نانومواد به دست می‌آید. بدین منظور، در ابتدا مقدار ۰٫۴۲ g روی استات دوآبه و ۰٫۴۵ g سیتریک اسید در کمترین مقدار آب مقطر حل شد. سپس، این محلول بدون رنگ به تدریج به محلول ۱٫۶ g نشاسته حل شده در ۸ ml آب مقطر در دمای ۶۰°C افزوده و هم زده شد [۲۱]. در مرحله بعدی، مقدار ۰٫۱ g از بنتونیت به مخلوط بالا افزوده و مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰°C در حمام فراصوت قرار گرفت. ژل کرمی رنگ به دست آمده برای خشک شدن در داخل آن با دمای ۶۰°C به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. در نهایت، ژل به دست آمده خشک و به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۵۰°C درون گرمادهی شد تا مواد آلی آن بسوزند. سپس، بار دیگر به مدت ۲ ساعت درون کوره در دمای ۶۵۰°C کلسینه شد. همچنین، نانوذره‌های ZnO خالص نیز با همین روش و مقادیر بدون افزودن بنتونیت تهیه شد.

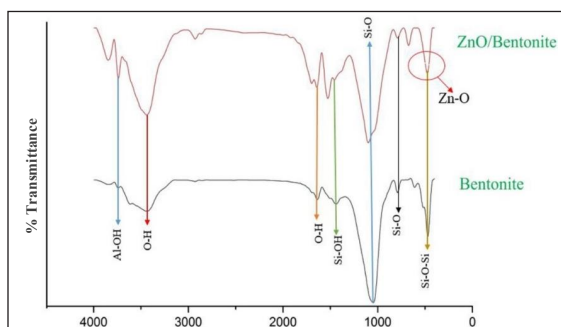
روش اندازه‌گیری نیترات

برای تهیه محلول نیترات مادر، ابتدا ۲ g پتاسیم نیترات در دمای ۱۰۰°C به مدت ۲ ساعت در آن قرار داده شد. سپس، محلول نیترات از انحلال ۱٫۶۳ g از پتاسیم نیترات در ۱ لیتر آب

1. Beer-Lambert Law ($A = \epsilon bc$) 2. Joint committee on powder diffraction standards

بررسی طیف‌های FTIR نمونه‌ها

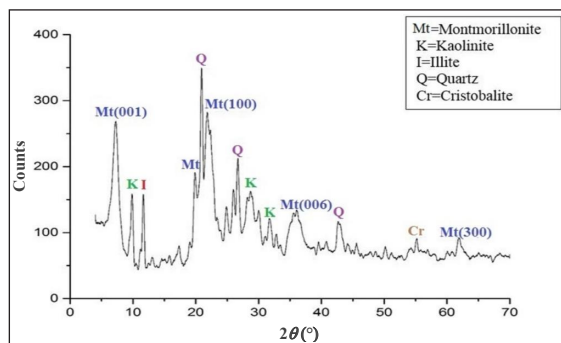
طیف‌های FTIR بنتونیت و نانوجندسازه ZnO/Bentonite در شکل ۳ نشان داده شده است. با تطابق این دو طیف می‌توان بیان کرد که تهیه نانوجندسازه سبب جابه‌جایی‌های اندکی در پیک‌های مهم بنتونیت شده است. نوار موجود در ناحیه 471 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوندهای Si-O-Si است. با توجه به پیوند [۲۳]، یک نوار در ناحیه 400 تا 500 cm^{-1} است که به پیوند Zn-O مربوط می‌شود. نوار موجود در ناحیه 609 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوندهای Si-O-Al است. افزون بر آن پیک ظاهر شده در ناحیه 179 cm^{-1} مربوط به کوارتز موجود در نمونه است که با استفاده از پراش پرتو ایکس نیز تأیید شده است. پیک پرشدت موجود در ناحیه 1046 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند Si-O است. نوارهای موجود در 1638 cm^{-1} و 3437 cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به ارتعاش‌های خمشی و کششی مولکول‌های آب جذب شده بر سطح بنتونیت نسبت داد. همچنین، نوار مربوط به ناحیه 3738 cm^{-1} که به ارتعاش‌های کششی OH در شبکه بنتونیت مربوط می‌شود. با افزایش نانوذره‌های ZnO اندکی جابجایی نشان می‌دهد که به احتمال به خاطر برهم‌کنش اکسیژن‌های سطح نانوذره‌های روی اکسید با هیدروژن‌های گروه هیدروکسیل شبکه بنتونیت باشد [۲۴ و ۲۵].



شکل ۳ طیف‌های FTIR بنتونیت آسیاب شده و نانوجندسازه ZnO/Bentonite

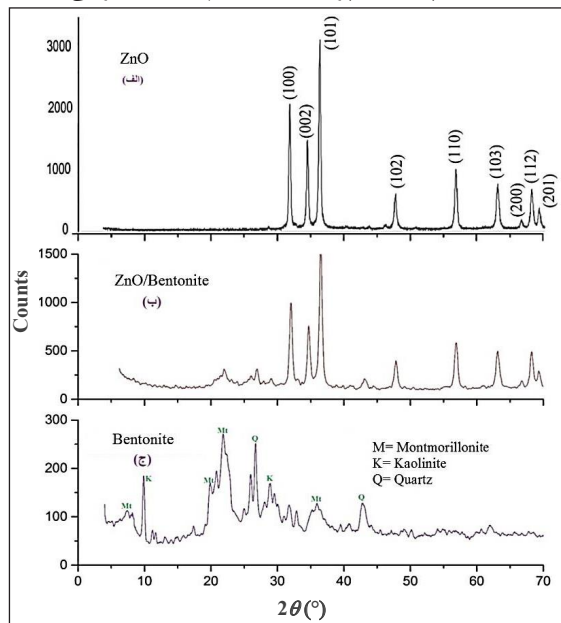
بررسی تصاویر SEM و طیف‌های EDX نمونه‌ها

شکل ۴ تصویر SEM و طیف EDX بنتونیت خام را نشان می‌دهد. در این شکل، بنتونیت جسم جامدی از ذره‌های نامنظم به

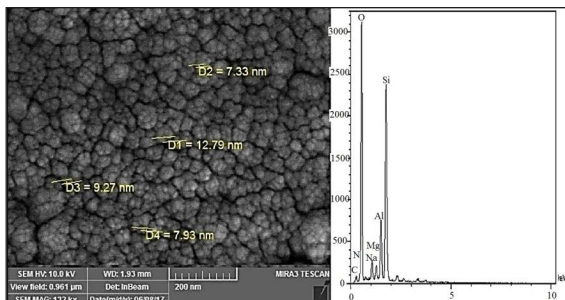


شکل ۱ الگوی XRD بنتونیت خام

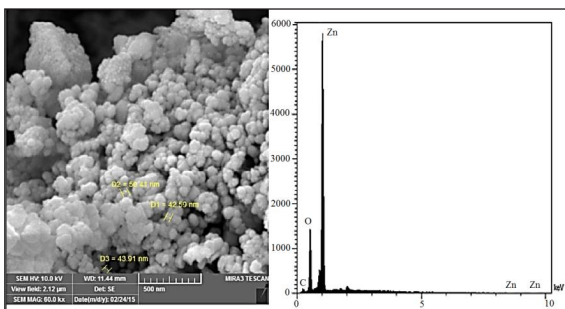
شکل ۲-الف، ۲-ب و ۲-ج به ترتیب الگوهای XRD نانوذره‌های ZnO خالص، نانوجندسازه ZnO/Bentonite و بنتونیت را نشان می‌دهد. در الگوی XRD نانوذره‌های ZnO، وجود پیک‌های پرشدت ZnO نشان‌دهنده ایجاد سامانه هگزاگونال با ساختار ورتزیت است. هیچ پیک دیگر اضافی به‌عنوان ناخالصی مشاهده نمی‌شود که به خلوص بالای نانوذره‌های ZnO تهیه شده دلالت می‌کند. در الگوی XRD مربوط به نانوجندسازه تهیه شده ظهور پیک‌های پرشدت ZnO در نمونه، تشکیل ZnO را در سامانه هگزاگونالی تأیید می‌کند. همچنین، پیک‌های مربوط به بنتونیت در این الگو قابل مشاهده است که در مقایسه با پیک‌های پرشدت ZnO کم‌شدت به نظر می‌رسند.



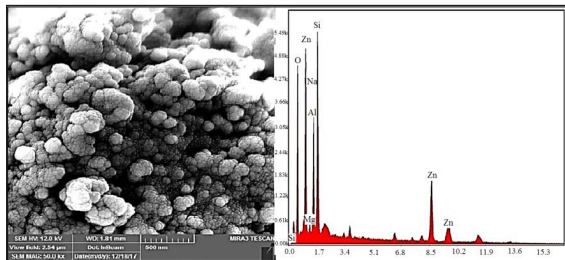
شکل ۲ الگوهای XRD (الف) نانوذره‌های ZnO خالص، (ب) نانوجندسازه ZnO/Bentonite و (ج) بنتونیت آسیاب شده



شکل ۵ تصویر SEM و EDX بنتونیت آسیاب شده



شکل ۶ تصویر SEM و EDX نانو ذره‌های روی اکسید

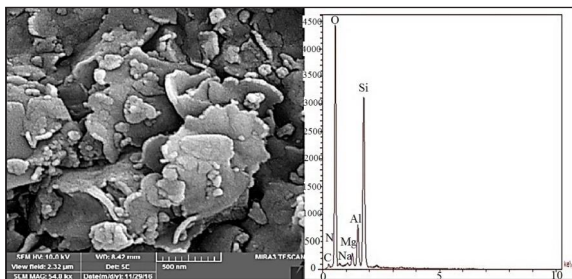


شکل ۷ تصویر SEM و EDX نانوچندسازه ZnO/Bentonite

نتایج به دست آمده از بررسی فرایند حذف نیترات

در این پژوهش، برای بررسی حذف نیترات با استفاده از نانوچندسازه ZnO/Bentonite آزمایش‌های اثر pH، اثر زمان تماس جاذب با آب حاوی نیترات، مقدار جاذب و غلظت ابتدایی آنیون در دمای محیط و سامانه ناپیوسته طراحی و انجام شد. پس از انجام آزمایش‌ها با استفاده از همزن مغناطیسی در مدت زمان‌های مشخص، فاز جامد محلول‌ها از فاز مایع با استفاده از دستگاه گریزانه جدا شد، در برخی از محلول‌ها فرایند رقیق‌سازی انجام شد تا در گستره پاسخ‌دهی طیف‌سنج UV-Vis قرار بگیرد.

نظر می‌رسد که با چندین ورقه تشکیل شده و به شکل کلوخه‌ای انباشته شده است. حالت ورقه‌ای بنتونیت و اندازه ذره‌های متفاوت در این تصویر قابل مشاهده است. طیف EDX بنتونیت، وجود عناصر O، Si، Al، که عناصر اصلی تشکیل‌دهنده بنتونیت و فاز اصلی آن مونت‌موریلونیت، را تأیید می‌کند. وجود عنصر Na و عدم حضور عنصر Ca نشان می‌دهد که بنتونیت به کار گرفته شده در این پژوهش، از نوع سدیم‌دار است. شکل ۵ تصویر SEM و طیف EDX بنتونیت را پس از آسیاب شدن نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است ذره‌های بنتونیت پس از آسیاب شدن به خوبی از هم تفکیک شده و کاهش اندازه ذره‌ها اتفاق افتاده است. در شکل ۶ تصویر SEM نانوذره‌های ZnO خالص و همچنین، طیف EDX این نانوذره‌ها مشاهده می‌شود که ذرات دانه‌بندی کروی دارند، مرز دانه‌ها مشخص است ولی توده‌های تجمع یافته نیز در آن دیده می‌شود. در شکل ۷، SEM مربوط به نانوچندسازه تهیه شده و پراکندگی نانوذره‌های ZnO بر سطح بنتونیت قابل مشاهده است. ذره‌های ZnO تهیه شده بر بستر بنتونیت نیز دانه‌بندی کروی دارند و به خوبی بر سطح بنتونیت پخش شده‌اند. حضور عنصر Zn در نانوچندسازه ZnO/Bentonite می‌تواند نشان‌دهنده حضور و پخش ZnO در سطح بنتونیت باشد. همچنین، با توجه به بررسی طیف‌های EDX، مقدار عنصر منیزیم در بنتونیت و نانوچندسازه تهیه شده تغییر چندانی نداشته است. در صورتی که مقدار عنصر سدیم در نانوچندسازه نسبت به بنتونیت خام کمتر شده و به نظر می‌رسد عنصر Zn در برخی نقاط با عنصر Na جایگزین شده و تبادل کاتیونی در ساختار بنتونیت اتفاق افتاده است.



شکل ۴ تصویر SEM و آنالیز EDX بنتونیت خام

تأثیر pH بر فرایند حذف نیترات

برای بررسی تأثیر pH اولیه آب حاوی نیترات بر درصد حذف، از ۰/۴ g نانوجندسازه ZnO/Bentonite استفاده و pH محلول در مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۹ تنظیم شد. همان طور که در شکل ۸-الف مشاهده می شود، مقدار حذف نیترات با این نانوجاذب در pH های اسیدی و خنثی بالاتر است و با رفتن به سمت pH های بازی این مقدار پایین می آید. بدین ترتیب که حداقل درصد حذف نیترات با نمونه تهیه شده در pH برابر ۹ و بیشترین آن در pH برابر ۵ به دست آمد. بر همین اساس، برای ادامه آزمایش ها از pH برابر ۵ به عنوان pH مناسب استفاده شد. در pH پایین، با افزایش تولید یون های H^+ که توانایی افزوده شدن به سطح جاذب را دارند، نانوجاذب تهیه شده بار مثبت به خود می گیرد و از طریق ایجاد نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بین جاذب و جذب شونده می تواند گونه های با بار منفی را جذب کند. از طرفی، کاهش مقدار حذف نیترات در pH برابر ۳ نسبت به pH برابر ۵ می تواند به این دلیل باشد که در این pH، H^+ در رقابت با یون های نیترات برای قرار گرفتن در مکان های جاذب بوده و با اشغال مکان های جاذب باعث کمتر شدن ظرفیت جاذب در جذب نیترات شده، در نتیجه ممانعت از جذب نیترات می تواند اتفاق بیفتد [۲۶]. همچنین، خطای روش اندازه گیری و دستگاهی در این مورد، می تواند تأثیر گذار باشد.

بررسی تأثیر زمان تماس بر فرایند حذف نیترات

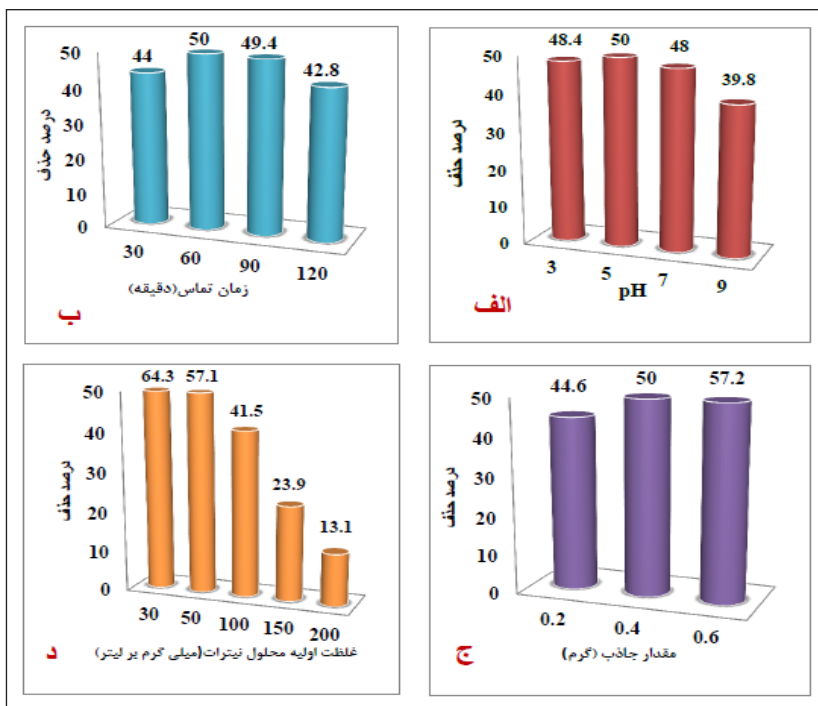
در این بررسی مقدار ۰/۴ g از نانوجندسازه ZnO/Bentonite در تعلیق تهیه شده از محلول نیترات با غلظت ۵۰ mg/l به مدت دو ساعت هم زده شد. نتایج در شکل ۸-ب نشان می دهد که در زمان های اولیه به دلیل وجود مکان های فعال بیشتر، بازده حذف نیترات افزایش می یابد زیرا آلایند فرصت بیشتری برای تماس با سطح جاذب پیدا می کند. در یک ساعت ابتدایی واکنش به حد تعادل خود می رسد و مقدار حذف تغییر قابل توجهی پس از این زمان پیدا نمی کند که این امر می تواند به دلیل کاهش غلظت نیترات محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد.

بررسی تأثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرایند حذف نیترات

در این بخش، تأثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرایند حذف نیترات در غلظت ۵۰ mg/l محلول نیترات و pH برابر با ۵ با مقادیر ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ گرم از نانوجندسازه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مرحله از آزمایش ها در شکل ۸-ج نشان می دهد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۲ به ۰/۶ گرم، بازده حذف نیترات افزایش پیدا می کند. افزایش جرم جاذب سبب افزایش تعداد مکان های فعال جذب در محلول می شود که در نتیجه، سطح تماس بین جاذب و آلایند افزایش یافته و باعث افزایش بازده حذف آلایند می شود.

بررسی تأثیر غلظت اولیه محلول آلایند بر فرایند حذف نیترات

در این بررسی مشخص شد که کاهش قابل توجه نیترات در طی تماس با نانوجندسازه ZnO/Bentonite برای دامنه وسیعی از غلظت های اولیه نیترات (۲۰۰-۳۰ mg/l) به دست می آید. بدین منظور، تعدادی نمونه محلول نیترات با غلظت های ۳۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/l تهیه و سپس، ۵۰ ml از این محلول ها به ارلن های حاوی ۰/۴ g از نمونه جاذب افزوده شد. همان طور که از نمودار شکل ۸-د مشخص است، با افزایش غلظت اولیه نیترات درصد حذف کاهش می یابد که دلیل آن اشباع مکان های فعال جاذب به دلیل افزایش میزان غلظت نیترات است. در شروع واکنش جذب تمام مکان ها آمادگی جذب را دارند اما مکان های سطحی به راحتی در معرض یون های نیترات قرار داشته و شانس بیشتری برای روبه رو شدن با این یون ها دارند. از این رو، سرعت جذب بالا می رود ولی به تدریج با اشباع مکان های سطحی و خارجی، جذب از طریق قسمت های عمقی و درونی ادامه پیدا می کند که باعث کندی سرعت جذب می شود. همان طور که در نمودار مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۳۰ mg/l به ۲۰۰ mg/l مقدار حذف نیترات با نانوجندسازه ZnO/Bentonite از ۶۴/۳٪ به ۱۳/۱٪ کاهش می یابد. همچنین، در آزمایش دیگری ۰/۶ g از نانوجندسازه تهیه شده توانست غلظت ابتدایی ۳۰ mg/l آب حاوی نیترات را ۷۰٪ کاهش دهد.



شکل ۸ نمودار (الف) تأثیر pH، (ب) زمان تماس، (ج) مقدار جاذب مصرفی و (د) غلظت اولیه محلول نیترات بر فرایند حذف یون نیترات از آب در دمای اتاق

از محلول‌هایی با گستره غلظتی ۳۰ تا ۱۵۰ mg/l با ۰/۴ g از نانوجندسازه استفاده شد. در نمودار هم‌دمای لانگمویر^۷ جذب در مکان‌های همگن مشخصی از جاذب انجام می‌شود و بر اساس معادله ۳ ارائه می‌شود.

$$\frac{C_e}{q_e} = C_e \left(\frac{a_L}{K_L} \right) + \left(\frac{1}{K_L} \right) \quad (3)$$

در این رابطه، C_e بیانگر غلظت جذبی، q_e بیانگر غلظت باقی‌مانده، K_L انرژی جذب تک‌لایه‌ای و فاکتور جداسازی a_L که یک ثابت بدون بعد است و ثابت لانگمویر نامیده می‌شود. ثابت لانگمویر بر پایه معادله ۴ محاسبه می‌شود و در صورتی که مقدار آن بین ۰ و ۱ باشد نشان‌دهنده جذب مناسب است. در این معادله b (l/mg) از رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e به دست می‌آید.

$$a_L = \frac{1}{1+bc_i} \quad (4)$$

برای محاسبه بیش‌ترین ظرفیت جذب، عکس شیب فرمول

در پژوهش‌های مشابهی در سال ۲۰۱۴، اسپونزا^۱ و اوزتکین^۲ با خالص‌سازی بنتونیت، موفق به تهیه نانوجندسازه ZnO/Bentonite با توانایی تخریب ۸۵٪ از سیپروکسین^۳ موجود در پساب، در pH برابر ۱۰ و با ۶ mg/l از جاذب شدند [۲۷]. ژان و نت^۴ و همکارانش در مطالعه مشترکی که در سال ۲۰۱۶ انجام دادند نانوجندسازه ZnO/Bentonite را با استفاده از حل کردن روی استات در دی‌متیل‌فرم‌امید^۵ و افزودن بنتونیت به آن تهیه کردند. نانوجندسازه تهیه‌شده برای تخریب فتوکاتالیستی رنگ سافرانین^۶ از محلول‌های آبی به کار گرفته شد. pH برابر ۴ و زمان تماس ۷۰ دقیقه، به‌عنوان شرایط بهینه در این پژوهش تعیین شد [۲۸].

هم‌دمای جذب

در هم‌دمای مربوط به حذف نیترات با استفاده از نانوجندسازه تهیه‌شده تعیین هم‌دمای جذب و مقادیر عامل‌های مربوط از معیارهایی است که در این بخش بیان شده است. در این بخش،

1. Sponza 2. Oztekin 3. Ciproxin 4. Guanvent 5. Dimethylformamide (DMF) 6. Safranin 7. Langmuir adsorption isotherm

لانگمویر محاسبه می‌شود.

$$\left(\frac{q_L}{a_L}\right) = q_m \quad (5)$$

معادله فروندلیچ^۱ برای تشریح جذب چندلایه در سامانه ناهمگن کاربرد دارد. فرم خطی معادله فروندلیچ به صورت معادله ۶ است.

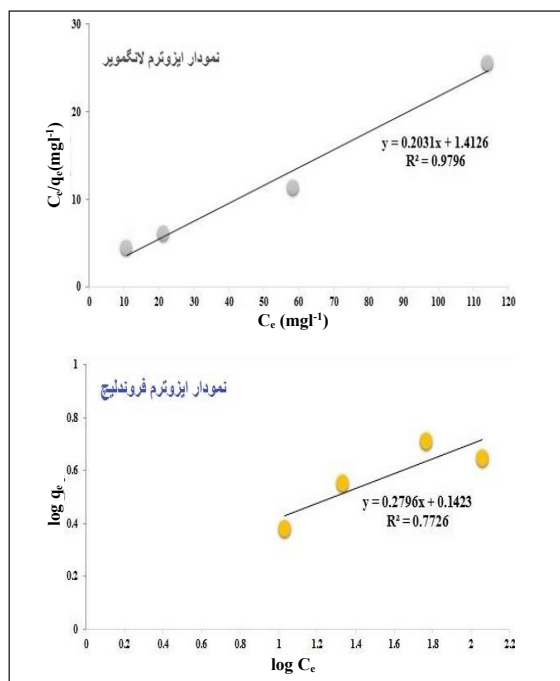
$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (6)$$

در این رابطه، C_e بیانگر غلظت جذبی، q_e بیانگر غلظت باقی‌مانده و K_F و n ثابت‌های جذب فروندلیچ هستند. به مقدار $1/n$ ، شدت جذب نیز گفته می‌شود [۲۹]. نتایج به‌دست آمده

از بررسی هم‌دماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ در خصوص جذب نیترات با نانوجاذب تهیه‌شده در جدول ۱ و شکل ۹ نشان داده‌شده است. عامل‌های آماری گفته‌شده و نیز مقدار بالای ضریب واباش^۲ تحلیل آماری نشان می‌دهد که حذف آلاینده با استفاده از نانوجندسازه تهیه‌شده با $R^2=0.9796$ ، می‌تواند با مدل هم‌دما لانگمویر به‌خوبی توصیف شود. در مدل لانگمویر، یک لایه از مولکول‌های ماده حل‌شده، جذب جاذب شده و در تمام سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان و در مدل فروندلیچ، مناطق موجود روی سطح جسم جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند.

جدول ۱ نتایج به‌دست آمده از هم‌دماهای جذب برای جذب نیترات با نانوجندسازه ZnO/Bentonite

ایزوترم لانگمویر				ایزوترم فروندلیچ			
عامل‌ها							
a_L	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	K_F ((mg/g) l/mg) ^{1/n}	n	$1/n$	R^2
۰,۱۴۳۳	۴,۹۲۳۶	۰,۷۰۷۳	۰,۹۷۹۶	۱,۳۸۷۵	۳,۵۷۵۰	۰,۲۷۹۷	۰,۷۷۲۶



شکل ۹ نمودار هم‌دماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ فرایند حذف نیترات

1. Freundlich adsorption isotherm 2. Regression

بازیابی و استفاده مجدد از نانوجندسازه تهیه‌شده

به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوجندسازه ZnO/Bentonite، پس از فرایند حذف نیترات، نمونه تهیه‌شده در آب بدون یون شستشو داده و سپس، به مدت ده دقیقه در همزن مغناطیسی هم‌زده و پس از شستشو برای فرایند حذف نیترات استفاده شد. بررسی‌های تجربی جذب و واجذب نشان داد این نانوجندسازه می‌تواند به‌صورت نسبی قابلیت تکرارپذیری داشته باشد. همچنین، در زمان‌های طولانی تماس نانوجاذب با آلاینده، واجذب جزئی مشاهده می‌شود. این طرح در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شده است و با اجرایی شدن آن در مقیاس‌های صنعتی با روش‌های آسان و مقرون به‌صرفه با تکیه بر نانوفناوری و گرانول‌سازی نانوجندسازه تهیه‌شده می‌توان گام مؤثری برای کاهش هزینه‌های تصفیه آب و پساب برداشت. همچنین، در فاز بعدی پروژه، با دادن روش‌هایی مبنی بر استفاده از خاک رس نیترات دار به جای ساخت کودهای نیتراته می‌توان از این نانوجندسازه پس از تماس با محلول‌های آلوده به نیترات بهره برد.

نتیجه گیری

حذف نیترات با نمونه تهیه شده با افزایش مقدار نانوجاذب مصرفی و کاهش غلظت ابتدایی آلاینده افزایش یافته و در مدت ۶۰ دقیقه به بیشترین مقدار حذف می‌رسد. بررسی هم‌دما برای جذب یون نیترات نشان داد که فرایند جذب با مدل لانگمویر سازگاری بیشتری نسبت به مدل فروندلیچ دارد. در این بررسی نانوجاذب ZnO بر بستر بنتونیت کارایی مناسبی در حذف یون‌های نیترات از آب از خود نشان داد.

در پژوهش حاضر، تمام مراحل فرایند تهیه نانوجاذب ZnO/Bentonite تا کلسینه شدن و تولید نانومواد داخل یک ظرف انجام شد و نیازی به شستشو، جداسازی با دستگاه گریزان و انتقال از ظرفی به ظرف دیگر که منجر به کاهش بازدهی می‌شود، وجود نداشت. با توجه به تصاویر SEM اندازه نانوجاذب در مقیاس نانو به دست آمد. نتایج این پژوهش نشان داد که مقدار

مراجع

- [1] Udaiyappan, A.F.M.; Hasan, H.A.; Takriff, M.S.; Abdullah, S.R.S.; Journal of Water Process Engineering 20, 8-21, 2017.
- [2] Lu, H.; Wang, J.; Stoller, M.; Wang, T.; Bao, Y.; Hao, H.; Advances in Materials Science and Engineering 2016, 201-300, 2016.
- [3] Wasse Bekele, G.F.; Fernandez, N.; International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry 4, 192-201, 2014.
- [4] Ahmad, M.; Ahmad, M.; Usman, A.R.; Al-Faraj, A.S.; Abduljabbar, A.S.; Al-Wabel, M.I.; Environmental Science and Pollution Research 409, 1-15, 2017.
- [5] Zhou, L.; Richard, C.; Ferronato, C.; Chovelon, J.M.; Sleiman, M.; Chemical Engineering Journal 334, 2098-2104, 2018.
- [6] Meftah, T.; Zerfat, M.M.; International Journal of Nanoscience and Nanotechnology 12, 223-232, 2016.
- [7] Tyagi, S.; Rawtani, D.; Khatri, N.; Tharmavaram, M.; Journal of Water Process Engineering 21, 84-95, 2018.
- [8] Akkari, M.; P. Aranda, H.; Ben Rhaïem, A.; Applied Clay Science 131, 131-139, 2016.
- [9] Luévano-Hipólito, E.; Torres-Martínez, L.M.; Materials Science and Engineering: B 226, 223-233, 2017.
- [10] Xu, H.; Yu, T.; Liu, J.; Materials Letters 117, 263-265, 2014.
- [11] Akkari, M.; Aranda, P.; Rhaïem, H.B.; Amara, A.B.H.; Ruiz-Hitzky, E.; Applied Clay Science 131, 131-139, 2016.
- [12] Muñoz, H.J.; Blanco, C.; Gil, A.; Vicente, M.Á.; Galeano, L.A.; Materials 10, 1364-1376, 2017.
- [13] Saikia, P.K.; Sarmah, P.P.; Borah, B.J.; Saikia, L.; Saikia, K.; Dutta, D.K.; Green Chemistry 18, 2843-2850, 2016.
- [14] Yang, C.; Zhu, Y.; Wang, J.; Li, Z.; Su, X.; Niu, C.; Applied Clay Science 105, 243-251, 2015.
- [15] Xu, H.; Yu, T.; Liu, J.; Materials Letters 117, 263-265, 2014.
- [16] Zhang, H.; Liang, X.; Yang, C.; Niu, C.; Wang, J.; Su, X.; Journal of Alloys and Compounds 688, 1019-1027, 2016.
- [17] Patil, S.; Raut, S.J.; International Journal of Chemical Sciences 10, 1124-1132, 2012.
- [18] Xu, H.; Zhang, D.; Xu, A.; Wu, F.; Cao, R.; International Journal of Photoenergy 10, 1124-1132, 2015.
- [19] Patil, S.; Raut, S.J.; International Journal of Chemical Sciences 10, 1-6, 2012.
- [20] Khatamian, M.; Khandar, A.A.; Divband, B.;

- Haghighi, M.; Ebrahimiasl, S.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 365, 120-127, 2012.
- [21] Khatamian, M.; Divband, B.; Farahmand-Zahed, F.; Materials Science and Engineering: C 66, 251-258, 2016.
- [22] Rice, E.W.; Baird, R.B.; Eaton, A.D.; "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, USA 730-736, 2017.
- [23] Khatamian, M.; Divband, B.; Jodaee, A.; Materials Chemistry and Physics 134, 31-37, 2012.
- [24] Newton, A.G.; Kwon, K.D.; Cheong, D.K.; Minerals 6, 25-29, 2016.
- [25] Wasse Bekele, G.F.; Fernandez, N.; International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry 4(1), 192-201, 2014.
- [26] Bhatnagar, A.; Kumar, E.; Sillanpää, M.; Chemical Engineering Journal 163, 317-323, 2010.
- [27] Sponza, D.T.; Oztekin, R.U.K.; "Recent advances in environmental and biological engineering" (Proceedings of the 10th international conference on cellular and molecular biology, biophysics and bioengineering, Istanbul, Turkey, Dec. 15-17), Wseas Press, 2014.
- [28] Sonawane, G.H.; Patil, S.P.; Shrivastava, V.; Journal of The Institution of Engineers (India): Series E, 1-9, 2016.
- [29]*
*کیارستمی، وحید؛ احمدی، سید جواد؛ صارمی، المیرا؛ حسین پور، مرتضی؛
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی ۷(۳)، ۹۰-۸۳، ۱۳۹۲.

Preparation, identification and application of ZnO/Bentonite nanocomposite in nitrate removal from contaminated water

Robab Shahi¹, Masoumeh Khatamian^{2,*}, Baharak Divband³

1. M.Sc. in Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran
2. Prof. of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran
3. Ph.D. of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Received: May 2018, Revised: June 2018, Accepted: June 2018

Abstract: Bentonite is a clay which has high surface area and makes it a good option for the placement of metal oxide nanoparticles, such as zinc oxide, thereby forming a nanocomposite. In the recent years, various applications of this kind of nanocomposites have been investigated by researchers in water and wastewater treatment. Accordingly, in this research, the bentonite was powdered by ball mills and then, ZnO/Bentonite nanocomposite was prepared by ultrasound irradiation and gel degradation method with starch. The nanocomposite was identified by XRD, FTIR, SEM and EDX techniques, and the efficiency of the sample was studied for removing of nitrate ions from water. The results showed that environmental factors such as pH, contact time, adsorbent amount, and nitrate concentration were effective in removal percentage. Optimal removing percentage of the nitrate solution with 30 mg/l was achieved by 0.6 g of nanocomposite which could remove 70% of the nitrate from solution.

Keywords: Bentonite, Zinc oxide, Nanocomposite, Nitrate removal