

مقاله پژوهشی

سنتز و کاربرد نانو کامپوزیت مزوپور کیت-۶ مغناطیسی آمین دار جهت حذف یون‌های نیترات از محلول‌های آبی

شهاب شریعتی*^۱، محدثه سجودی^۱، مریم خبازی پور^۱ و نگار هاشمی فرد^۲

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

۲- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۹/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۱/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۱/۲۹

چکیده

در پژوهش حاضر، مزوپور سیلیکاتی کیت-۶ بر روی سطح هسته مگنتیت پوشش‌دار شده با سیلیکا سنتز شد و به روش شیمیایی سطح نانو کامپوزیت بوسیله گروه‌های پروپیل آمین عامل‌دار شد تا نانو کامپوزیت مزوپور کیت-۶ عامل‌دار شده با گروه آمین ($MMNCs-NH_2$) بدست آید. سپس کارآیی آن به عنوان یک جاذب برای حذف یون‌های نیترات، از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. خواص و مورفولوژی نانو کامپوزیت‌های سنتزی بوسیله روش‌های XRD، BET، BJH و SEM مشخص شد. به منظور حذف یون‌های نیترات توسط $MMNCs-NH_2$ دست‌یابی به بیشترین ظرفیت جذبی، تاثیر متغیرهای مختلف بر درصد حذف نیترات شامل وزن جاذب، قدرت یونی، زمان هم‌زدن و pH نمونه با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی (۴ متغیر در ۳ سطح) مطالعه و بهینه شد. بر طبق نتایج حاصل از بهینه‌سازی برای ۲۵ mL نمونه حاوی ۲۵ mg/L نیترات، وزن جاذب ۰/۰۴ g ($1/6$ g/L)، قدرت یونی صفر، زمان هم‌زدن ۳۰ min و pH نمونه ۳، به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. داده‌های سینتیکی با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت که نتایج بطور کامل با مدل شبه مرتبه دوم با $R^2=0/9998$ و $q_{eq}=9/91$ mg g⁻¹ مطابقت داشت. پردازش داده‌های جذب یون‌های نیترات بر روی $MMNCs-NH_2$ نشان داد که داده‌های جذبی تبعیت بهتری از مدل ایزوترم فروندلیچ نسبت به مدل لانگمویر نشان می‌دهند. در نهایت سه نمونه آب حقیقی شامل آب دریا و نمونه‌های آب چاه مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نمونه‌های حقیقی تایید نمود که مزوپور کیت-۶ مغناطیسی آمین‌دار می‌تواند به عنوان جاذبی ارزان و کارآمد برای حذف نیترات از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، مزوپور کیت-۶ مغناطیسی، عامل‌دار شده با آمین، نیترات.

۱- مقدمه

عناصر بسیار ضروری برای سنتز پروتئین در گیاهان است و نقش مهمی را در چرخه نیتروژن دارد. نیترات از طریق اکسایش طبیعی تولید و در محیط یافت می‌شود [۱]. آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی ناشی از نیترات یکی از

نیترات (NO_3^-) یکی از آنیون‌های معدنی است که در نتیجه اکسایش نیتروژن عنصری حاصل می‌شود. این ماده یکی از

* **عهده‌دار مکاتبات:** شهاب شریعتی

نشانی: رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد رشت، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تلفن: ۰۱۳-۳۳۴۰۲۷۱۵، دورنگار: ۰۱۳-۳۳۴۰۲۷۱۸، پست الکترونیکی: shariaty@iaurasht.ac.ir

به عنوان جاذب، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۶-۲۵]. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دارای نسبت سطح به حجم بالایی می‌باشند که باعث افزایش انرژی سطحی می‌شود. در نتیجه، آن‌ها تمایل به تجمع دارند تا انرژی سطحی شان به حداقل برسد. علاوه بر این نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن بدون پوشش دارای فعالیت شیمیایی بسیار بالایی هستند و به راحتی در معرض اکسیژن هوا اکسید می‌شوند که بطور کلی باعث از دست دادن خاصیت مغناطیسی و قابلیت پخش شدگی آن‌ها می‌شود. بنابراین، فراهم کردن پوشش سطحی مناسب و گسترش برخی راهکارهای حفاظتی مؤثر برای حفظ ثبات این نانوذرات بسیار مهم است. روش‌های متعددی مثل پوشش دادن اکسید آهن با طلا، پلیمر و سیلیکا برای اصلاح سطح نانوذرات اکسید آهن استفاده شده است. در این بین سیلیس پرکاربردترین ماده برای پوشش است [۲۳-۲۶]، زیرا ترکیب آن از نظر شیمیایی پایدار است و مانع از اکسید شدن و پراکنده شدن نانوذرات اکسید آهن در محلول می‌شود. کاربردهایی از نانوذرات مغناطیسی به عنوان جاذب در فرآیندهای حذف آلاینده‌ها در طی چند سال اخیر گزارش گردیده است. هدف از این تحقیق، سنتز نانوکامپوزیت مزوپور کیت-۶ مغناطیسی عامل‌دار شده با گروه آمین ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Kit-6-NH}_2/\text{MMNC-NH}_2$) با اندازه منافذ بالا و بررسی کارایی آن در حذف یون‌های نیترات از محلول‌های آبی می‌باشد. آمین‌دار کردن نانوکامپوزیت (MMNCs-NH_2) خواص متفاوتی را در جاذب ایجاد می‌کند و باعث برهمکنش مطلوبی بین جاذب و آنالیت می‌شود. بنابراین گروه‌های آمین به روش شیمیایی بر روی سطح MMNC بارگذاری شدند [۲۴]. در ادامه تاثیر پارامترهای مختلف مانند وزن جاذب، قدرت یونی، زمان هم‌زدن و pH محلول در فرآیند حذف با روش طراحی فاکتوریل جزئی بررسی شده و در شرایط بهینه جاذب، مطالعات سینتیکی و ایزوترم‌های جذبی انجام شد.

مشکلات محیطی در بسیاری از مناطق دنیا از جمله ایران است [۲]. نیترات از طریق تجزیه پسماندهای انسانی و حیوانی، تولیدات صنعتی و کودهای کشاورزی وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود [۳]. میزان بیش از حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی باعث بروز بیماری‌های نفس تنگی، کم‌خونی، بیماری بچه آبی (متهموگلوبینمی) در نوزادان، همچنین افزایش احتمال بروز سرطان بر اثر تشکیل نیتروزوآمین‌ها می‌شود [۴،۵]. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) حداکثر غلظت نیترات را برحسب ازت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و موسسه استاندارد کشور ایران ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر تعیین نموده است [۶،۷]. از آنجائیکه آنیون نیترات حلالیت بالایی در آب دارد، روش‌های معمول تصفیه آب قادر به حذف آن نیستند [۸]. روش‌های حذف نیترات از آب مشتمل بر فرآیندهای فیزیکی، بیولوژیکی و احیای شیمیایی است. تبادل یونی، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی، الکترودیالیز، اسمز معکوس (RO)، انعقاد و جذب سطحی روش‌هایی هستند که تاکنون برای حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۹-۱۱]. هزینه بالا، نیاز به استفاده از مقدار زیاد مواد منعقدکننده، کارایی پایین حذف و اثرات احتمالی جانبی بر روی آب از جمله معایب استفاده از برخی روش‌های فوق است [۱۲،۱۳]. در میان این روش‌ها، فرآیند جذب سطحی به علت کم‌هزینه بودن، سادگی و عملکرد قابل ملاحظه، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۱۴]. در فرآیند جذب سطحی از جاذب جامد متخلخل استفاده می‌شود که این منافذ سطح بسیار زیادی را ایجاد می‌کنند. علاوه بر سطح خارجی، متخلخل نیز وجود دارد و هر چقدر سطح جاذب افزایش یابد، مقدار ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. در دهه گذشته، تلاش‌های زیادی برای طراحی و سنتز جاذب‌های نانو ساختار انجام شده است [۱۵]. در مقایسه با سایر جاذب‌ها، نانوذرات اکسید آهن (MNPs) به علت مساحت سطح بالا، غیرسمی بودن، جداسازی آسان با آهنربا و توانایی جذبی بالا

۲- فعالیت‌های تجربی

کلرید آهن III ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، کلرید آهن II ۴ آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، هیدروکلریک اسید با خلوص ۳۷ درصد، تترا اتیل اورتو سیلیکات، پاراتولوئن سولفونیک اسید، آمونیاک، ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان، اتانول، ۱- بوتانول، تولوئن، سدیم کلرید، پلورونیک EO₂₀-PO₇₀-۱۲۳ (EO₂₀) با وزن مولکولی ۵۸۰۰ گرم بر مول و پتاسیم نترات با درجه خلوص بالا از شرکت‌های مرک، فلوکا و سیگما-آلد ریچ تهیه شدند.

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانو کامپوزیت سنتزی با استفاده از پرتو $\text{CuK}\alpha$ دیفرکتوگرام در 2θ های بین ۵-۵/۵ و ۸۰-۱۰ و با اندازه گام ۰/۰۳ و سرعت اسکن ۰/۵ درجه در هر ثانیه اندازه گیری شد (XRD Philips 1830). جهت بررسی مورفولوژی سطح و اندازه نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Philips XL30, Netherlands) استفاده شد. اندازه گیری غلظت نترات با اسپکتروفتومتر UV-Vis دو پرتوی (MAPADA 6300PC, China) انجام شد. به منظور جداسازی مغناطیسی از آهنربای قوی با ابعاد ($1 \times 3 \times 5 \text{ cm}^3$) و قدرت ۱/۴ تسلا استفاده شد.

نانوذرات مغناطیسی مگنتیت (Fe_3O_4) به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شدند [۲۳-۲۵]. بطور خلاصه، ۴ گرم نمک کلرید آهن II ۴ آبه، ۶/۳ گرم نمک کلرید آهن III ۶ آبه و ۳ میلی لیتر اسید کلریدریک بوسیله آب یون‌زدایی شده به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شدند و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 120°C هم‌زده شد. در ادامه، ۲۵۰ میلی لیتر محلول آمونیاک ۱/۵ مولار ساخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 80°C بوسیله عبور گاز نیتروژن (۹۹/۹ درصد) اکسیژن‌زدایی شد. سپس محلول حاوی نمک‌های آهن، قطره قطره با استفاده از قیف دکانتور و با هم‌زدن شدید به محلول آمونیاک اضافه شد. در طول این فرآیند، دمای محلول همواره در 80°C نگه داشته شد و گاز نیتروژن برای جلوگیری از ورود اکسیژن، از محلول عبور داده شد. پس از اتمام واکنش، نانوذرات مگنتیت بوسیله آهنربای قوی از محلول جدا شد، با ۵۰۰

میلی لیتر آب یون‌زدایی شده شستشو داده شد و در نهایت در دمای 90°C به مدت ۱۲۰ دقیقه خشک شد. به منظور پایدار نمودن $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs}$ در شرایط اسیدی، سطح نانوذرات توسط گروه SiO_2 پوشش داده شد. برای سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ، ۲ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs}$ در ۶۰۰ میلی لیتر اتانول حاوی آمونیاک (۲۰ میلی لیتر، ۲۸ درصد وزنی-وزنی) بصورت یکنواخت پراکنده شد و تحت دمای 80°C با افزودن قطره قطره از محلول اتانولی تترا اتیل اورتو سیلیکات (۱۰/۸ درصد حجمی-حجمی) هم‌زده شد. پس از ۲ ساعت هم‌زدن محلول در دمای 80°C ، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ چندین بار با مخلوط ۱:۱ آب-اتانول شستشو داده شد و سپس به مدت ۵ ساعت در دمای 100°C درون آون خشک شد [۲۳-۲۵].

مزوپور سیلیکای کیت-۶ با ساختار مکعبی با تقارن $\text{La}3d$ به عنوان پوسته روی سطح هسته مغناطیسی با استفاده از سورفکتانت غیر یونی پلورونیک ۱۲۳ و تترا اتیل اورتو سیلیکات (به عنوان منبع سیلیکا) سنتز شد. برای این منظور، ۱/۲۵ گرم پلورونیک ۱۲۳ در ۴۵ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده حل شد. سپس ۱ g $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{MNPs}$ ، ۲/۴ میلی لیتر هیدروکلریک اسید (۳۷ درصد) و ۱/۳ گرم ۱- بوتانول به محلول سورفکتانت تحت هم‌زدن شدید اضافه شد. پس از ۱ ساعت، ۲/۷ گرم تترا اتیل اورتو سیلیکات به مخلوط اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 35°C هم‌زده شد و جهت کریستالی شدن، ظرف حاوی مخلوط در شرایط اتوکلاو در دمای 110°C به مدت ۲۴ h قرار داده شد. نانوذرات MMNC ($\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{Kit-6}$) حاصل پس از فیلتر، شستشو داده شد و در دمای 90°C خشک شد و سپس جهت کلسینه شدن در دمای 550°C به مدت ۶ ساعت قرار داده شد.

برای سنتز MMNC-NH₂، ۰/۵ گرم MMNCs به ۷۵ میلی لیتر تولوئن افزوده شد و در دمای 50°C به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. ۳/۵ میلی گرم پارا تولوئن سولفونیک اسید و ۱ میلی مول از ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان به مخلوط

آزمایش‌ها با استفاده از ۲۵ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر از یون نیترات انجام شد.

جدول ۱: متغیرها و سطوح مورد بررسی در این پژوهش.

متغیرها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
وزن جاذب (g)	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۸
قدرت یونی (mol L ⁻¹)	۰	۰/۰۵	۰/۱
زمان هم‌زدن (min)	۸	۱۵	۳۰
pH	۲	۲/۵	۳

جدول ۲: شرایط حذف یون نیترات مطابق طراحی تاگوچی.

pH	زمان هم‌زدن (min)	قدرت یونی (mol L ⁻¹)	وزن جاذب (g)	ترتیب آزمایش‌ها
۲/۵	۸	۰/۱	۰/۰۴	۱
۲	۱۵	۰/۱	۰/۰۸	۲
۳	۳۰	۰/۱	۰/۰۱	۳
۲	۸	۰	۰/۰۱	۴
۳	۱۵	۰	۰/۰۴	۵
۲/۵	۱۵	۰/۰۵	۰/۰۱	۶
۲	۳۰	۰/۰۵	۰/۰۴	۷
۲/۵	۳۰	۰	۰/۰۸	۸
۳	۸	۰/۰۵	۰/۰۸	۹

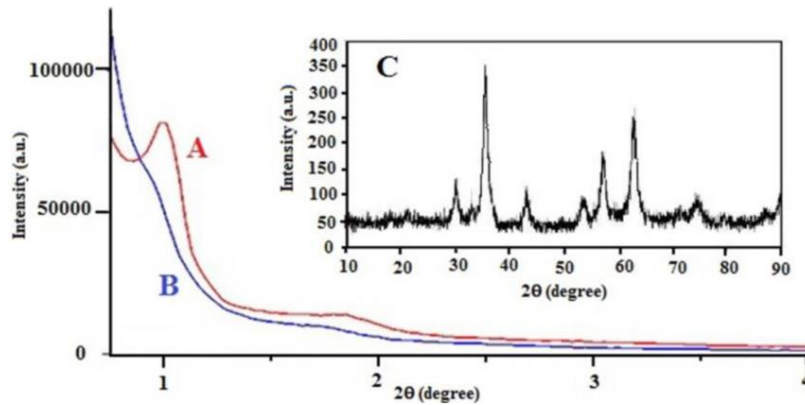
۳- نتایج و بحث

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد الگوی XRD نانوذرات سنتزی دو پیک انعکاسی ۲۱۱ و ۳۳۲ در 2θ در زوایای ۱° و ۱/۸۳° برای مزوپور Kit-6 غیرمغناطیسی و در زوایای ۰/۸۹° و ۱/۷۶° برای مزپور Kit-6 مغناطیسی را نشان می‌دهد که تاییدی بر ساختار کریستالی مکعبی با ساختار فضایی (La3d) برای نمونه سنتزی می‌باشد. سایر پراش‌های ظاهر شده در 2θ، ۳۰/۳، ۳۵/۵، ۴۳/۳، ۵۷ و ۶۳ با الگوی استاندارد Fe₃O₄ مطابقت دارد.

اضافه شد و در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۴ ساعت هم‌زده شد. بعد از ۴ ساعت رفلکس، نانوذرات حاصل فیلتر و با اتانول خالص شستشو و سپس در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۲۳-۲۵]. ابتدا محلول نیترات با غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر با انحلال وزن مشخصی از نمک پتاسیم نیترات در آب یون‌زدایی شده تهیه گردید. جهت تنظیم pH از محلول‌های سود و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار استفاده شد. مطالعات جذب با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج بیشینه ۲۲۰ nm و ۲۷۵ nm انجام شد. از آنجا که مواد آلی محلول در آب در ۲۲۰ nm جذب نشان می‌دهند تصحیح مزاحمت آن‌ها ضروری است. یک روش مناسب جهت حذف مزاحمت ترکیبات آلی این است که دو برابر جذب قرائت شده در طول موج ۲۷۵ nm از جذب قرائت شده در طول موج ۲۲۰ nm کسر شود. برای حذف مزاحمت ترکیبات آلی در هر نمونه از رابطه ($A_c = A_{220} - 2A_{275}$) استفاده شد که در آن A_c جذب تصحیح شده، A_{220} جذب نمونه در طول موج ۲۲۰ nm و A_{275} جذب نمونه در طول موج ۲۷۵ nm است. درصد حذف نیترات از محلول طبق معادله ۱ محاسبه شد، در این رابطه، R کارآیی حذف، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و باقیمانده نیترات در محلول می‌باشند.

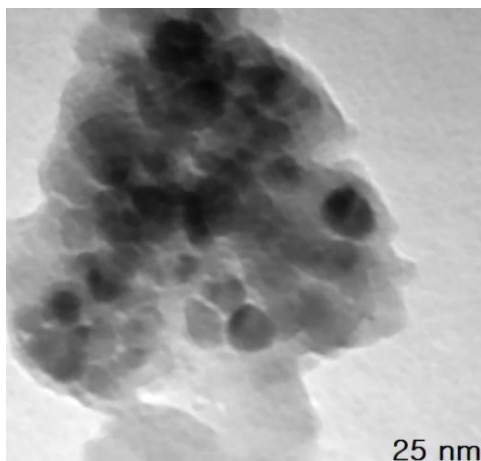
$$\%R = 100(C_0 - C_t)/C_0 \quad (1)$$

برای دستیابی به بیشترین کارآیی حذف نیترات از محلول با استفاده از نانوذرات سنتزی، تاثیر فاکتورهای مؤثر در حذف از جمله وزن جاذب، قدرت یونی، زمان هم‌زدن و pH محلول مورد بررسی قرار گرفت. فاکتورها با طراحی آزمون به روش تاگوچی با ماتریس متعامد L₉(۴ فاکتور در ۳ سطح) بهینه شدند (جدول‌های ۱ و ۲). پس از تعیین پاسخ برای ۹ آزمایش تاگوچی، از آنالیز واریانس (ANOVA) جهت تحلیل نتایج و تعیین درصد تاثیر هر فاکتور استفاده شد. همه



شکل ۱: الگوی XRD، مزوپور خالص Kit-6 (B)، MMNCs در زاویه پایین و MMNCs در زاویه بالا (C).

تصویر TEM سنتز نانوساختارهایی با اندازه کمتر از ۲۵ نانومتر را تایید می‌نماید.



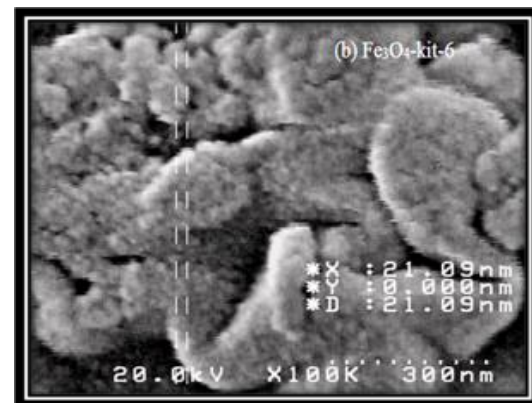
شکل ۳: تصویر TEM نانومزوپور مغناطیسی MMNC-NH₂.

مربوط به نانوذرات سنتزی Fe₃O₄@SiO₂@Kit-6 را نشان می‌دهد. طیف حاصل تاییدی بر حضور عناصر آهن (۲۳/۰)، اکسیژن (۵۱/۷) و سیلیسیم (۲۵/۴ درصد) در ساختار سیلیکاتی نانوکامپوزیت می‌باشد.

شکل ۵ منحنی VSM بررسی شدت مغناطیسی نانوذرات Fe₃O₄، Fe₃O₄@SiO₂ و Fe₃O₄@SiO₂@Kit-6 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود مقدار خاصیت مغناطیسی برای نانوذرات Fe₃O₄ و نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄@SiO₂@Kit-6 و Fe₃O₄@SiO₂ به ترتیب

نتایج BJH نشان داد که نانومزوپور Fe₃O₄@SiO₂@Kit-6 قطر منافذی در حد ۹/۳ nm دارد. با روش BET مساحت سطح ویژه نانوذرات MMNC-NH₂ محاسبه شد و مقدار ۲۴۱/۶۸ m²g⁻¹ بدست آمد. همچنین مطالعات قبلی وجود ساختار مزوپور را در ساختار اثبات نمود [۲۴].

تصویر SEM در شکل ۲ مورفولوژی یکنواخت و کروی نانوکامپوزیت مزوپور MMNCs سنتز شده را نشان می‌دهد. باتوجه به تصویر متوسط قطر ذرات حدود ۲۱ nm می‌باشد.



شکل ۴: تصویر SEM نانومزوپور مغناطیسی MMNCs.

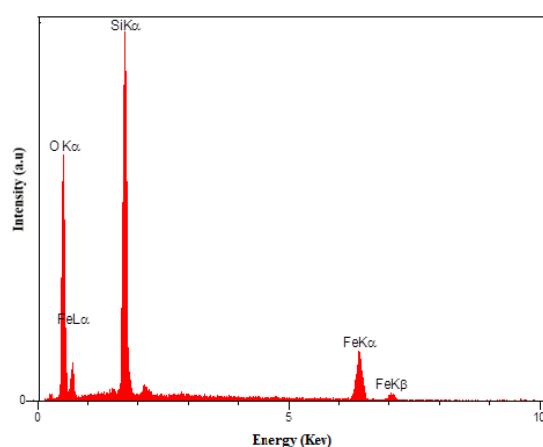
شکل ۳ تصویر TEM مزوپور مغناطیسی MMNC-NH₂ را نشان می‌دهد. در تصویر، نانوذرات اکسید آهن که توسط لایه‌ی نازکی از مزوپور پوشیده شده است مشاهده می‌شود. شکل ۴ نتایج آنالیز اشعه ایکس با پخش انرژی (EDX)

مقادیر مختلفی از نمک سدیم کلرید در محدوده ۰ تا ۰/۱ مولار به محلول نیترات (غلظت = ۲۵ میلی گرم بر لیتر، حجم = ۲۵ میلی لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نمک ظرفیت جذبی جاذب بطور قابل توجهی کاهش می یابد. با توجه به نتایج، قدرت یونی صفر به عنوان شرایط بهینه تعیین گردید (شکل ۶).

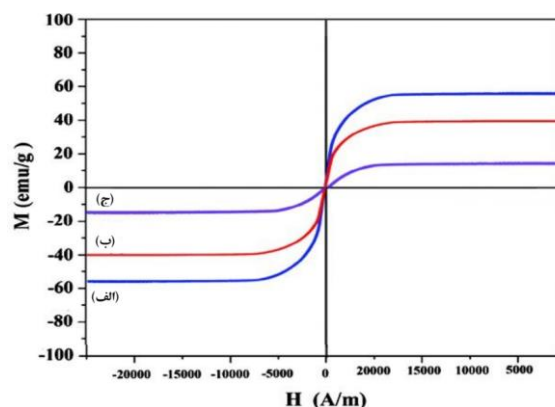
pH محلول به دلیل تحت تاثیر قرار دادن بار سطحی جاذب، نقش مهمی در فرآیند حذف نیترات دارد. در این آزمایش تاثیر pHهای ۲، ۲/۵ و ۳ بر کارایی جذب یون نیترات بررسی شد. در pHهای کم گروه های آمین سطح جاذب ($MMNC-NH_2$) به دلیل پروتونه شدن در محلول دارای بار مثبت می شود در نتیجه با برهمکنش الکترواستاتیک با یون نیترات که دارای بار منفی است کارایی جذب افزایش می یابد. طبق نتایج بدست آمده (شکل ۶) pH برابر با ۳ که دارای حداکثر بازدهی بود به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است محدوده زمانی در تماس قرار گرفتن جاذب با محلول رنگ در سه سطح ۸، ۱۵ و ۳۰ دقیقه بررسی شد و نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس یون های نیترات با جاذب، کارایی حذف افزایش می یابد. در نتیجه زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای حذف یون نیترات در نظر گرفته شد.

اثر وزن جاذب بر فرآیند حذف نیترات در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، مشخص شد با افزایش جاذب کارایی جذب کاهش پیدا می کند و احتمال می رود یکی از دلایل این باشد که جاذب مورد استفاده در این پژوهش سطح تماس بالایی دارد بطوری که با افزایش میزان جاذب در محلول، با همدیگر تجمع یافته و سطح ویژه جاذب کاهش می یابد در نتیجه کارایی حذف کاهش پیدا می کند. طبق نتایج وزن ۰/۰۴ گرم (۱/۶ گرم بر لیتر) به عنوان وزن بهینه در نظر گرفته شد.

۵۵، ۴۰ و ۱۵ emu/g می باشد. کاهش خاصیت مغناطیسی نانوذرات پوشش داده شده با سیلیکا و مزوپور کیت-۶ نسبت به نانوذرات اکسید آهن عاری از پوشش، به علت پوشانده شدن سطح نانوذرات Fe_3O_4 با ساختارهای سیلیکا می باشد. این میزان خاصیت مغناطیسی برای جداسازی نانوکامپوزیت از محلول آبی توسط میدان مغناطیسی خارجی کافی است و تجربه نشان داد که نمونه ها در مدت ۳۰ ثانیه توسط آهنربا به راحتی از فاز آبی جداسازی می شوند.



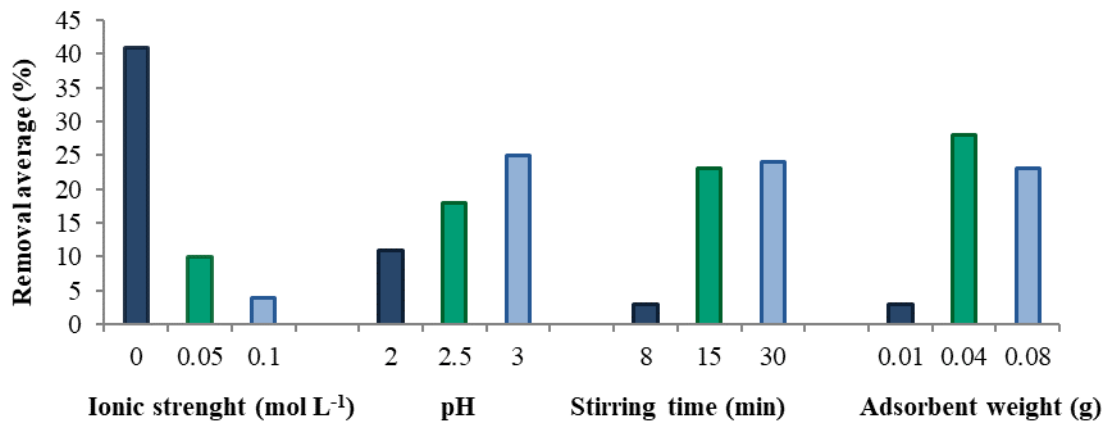
شکل ۴: طیف EDX نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6$



شکل ۵: نمودار VSM برای بررسی خاصیت مغناطیسی،

(الف) Fe_3O_4 ، (ب) $Fe_3O_4@SiO_2$ ، (ج) $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6$

اثر قدرت یونی بر کارایی حذف نیترات، از طریق افزایش



شکل ۶: تاثیر چهار پارامتر در حذف یون نیترات.

$$\log q_e = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3)$$

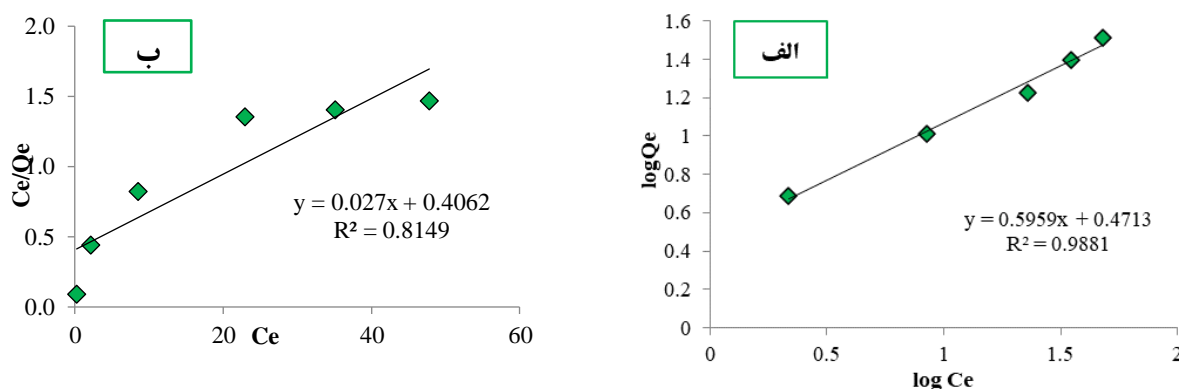
در این معادلات، q_e مقدار نیترات جذب شده به ازای گرم جاذب در زمان تعادل (mg g^{-1})، C_e غلظت تعادلی نیترات در محلول (mg L^{-1})، K_L ثابت لانگمویر (L mg^{-1}) و q_m ظرفیت اشباع نظری جذب تک لایه (mg g^{-1}) است. مقادیر K_L و q_m از شکل خطی معادله لانگمویر با رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e محاسبه می‌شوند [۲۶]. K_f و n ثابت‌های فروندلیچ هستند که متناسب با ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب هستند و از نمودار لگاریتمی q_e در مقابل C_e بدست می‌آیند [۲۸-۲۶]. با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۷ همبستگی بالاتری ($R^2=0.9881$) بین جذب نیترات با مدل ایزوترم فروندلیچ وجود دارد. همچنین مقادیر n بزرگتر از ۱ مناسب بودن ایزوترم فروندلیچ را تایید می‌نماید. نتایج حاصل از معادلات ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ در جدول (۳) نشان داده شده است.

برای تعیین سینتیک جذب از معادلات سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای استفاده شد. بدین منظور، محلول نیترات با غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و حجم ۲۵ میلی‌لیتر در محدوده زمانی ۰ تا ۹۰ دقیقه بررسی شد.

بطور خلاصه، شرایط بهینه جهت حذف نیترات بوسیله جاذب سنتزی در غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر از نیترات و حجم ۲۵ میلی‌لیتر، وزن جاذب ۰/۰۴ گرم، زمان هم‌زدن ۳۰ دقیقه، pH محلول برابر ۳ و بدون افزودن نمک در نظر گرفته شد. نتایج سه آزمایش تکراری حذف در شرایط بهینه، میانگین درصد حذف ۶۵/۳۳٪ با درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%) ۰/۶۴٪ بدست داد که بیان‌گر تکرارپذیری فرآیند حذف می‌باشد.

ارتباط بین مقدار گونه جذب سطحی شده و غلظت تعادلی آن در محلول در دمای ثابت، ایزوترم جذب سطحی نام دارد که در طراحی سیستم جذبی حائز اهمیت می‌باشد. در این مطالعه نتایج بدست آمده در جذب تعادلی یون نیترات توسط جاذب MMNC-NH_2 با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر (معادله ۱، مخصوص جذب سطحی هموزن) و فروندلیچ (معادله ۲) در دمای ثابت ($25 \pm 1^\circ\text{C}$)، شرایط بهینه و غلظت‌های مختلف ۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نیترات مورد بررسی قرار گرفت.

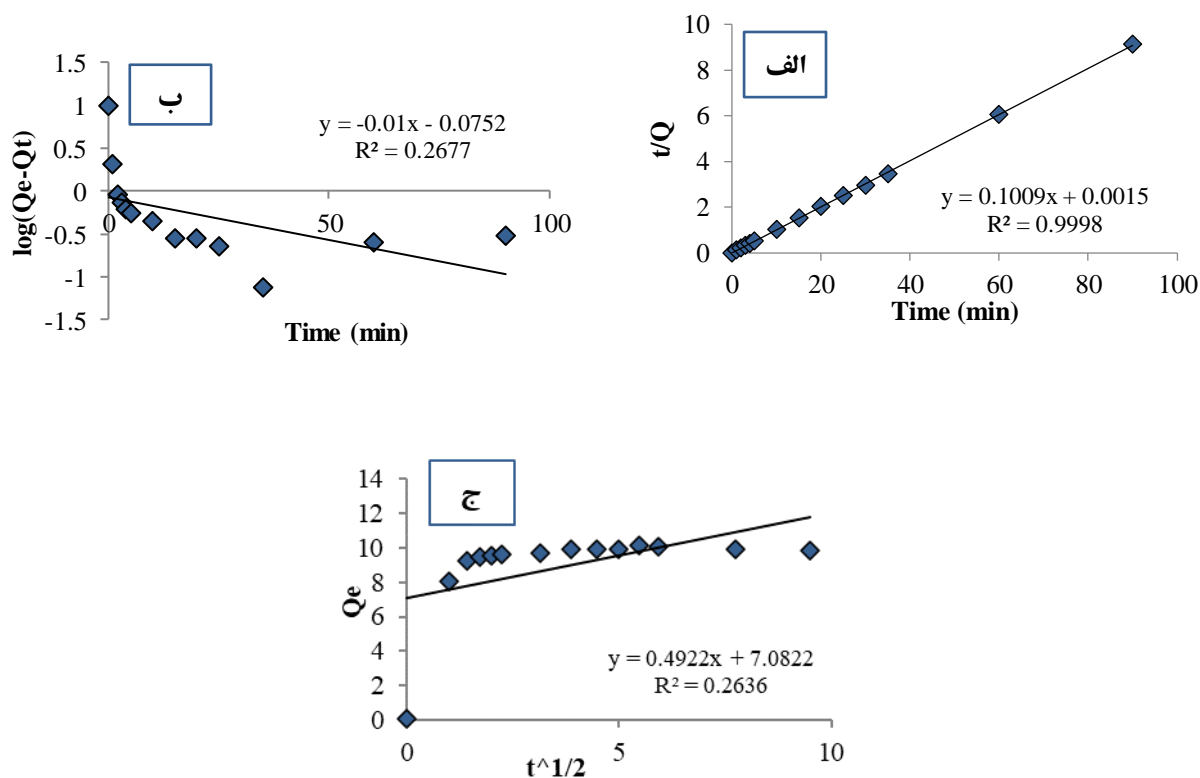
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$



شکل ۷: الف) ایزوترم فروندلیچ و ب) ایزوترم لانگمویر (مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم، pH برابر ۳، زمان هم‌زدن ۳۰ دقیقه و قدرت یونی صفر).

جدول ۳: نتایج حاصل از معادلات ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ.

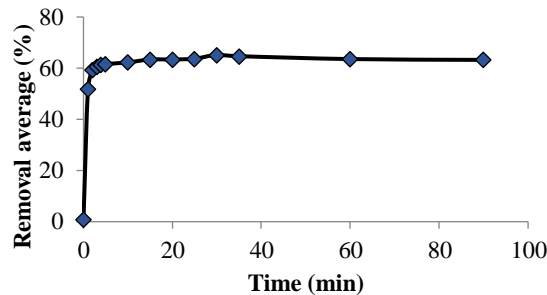
مدل فروندلیچ			مدل لانگمویر			ایزوترم‌ها
n	K _F (L g ⁻¹)	R ²	K _L (L mg ⁻¹)	Q _m (mg.g ⁻¹)	R ²	متغیرها
۱/۶۸	۲/۹۶	۰/۹۸۸۱	۰/۰۶۶	۳۷/۰۳	۰/۸۱۴۹	مقادیر



شکل ۸: سینتیک‌های مورد بررسی، الف) مدل سینتیک شبه مرتبه دوم، ب) مدل سینتیک شبه مرتبه اول و ج) مدل نفوذ درون ذره‌ای (مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم، غلظت اولیه نیترات ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر ۳، زمان هم‌زدن ۳۰ دقیقه و قدرت یونی صفر).

جدول ۴: نتایج حاصل از محاسبات سینتیک.

شبه مرتبه اول $\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$			شبه مرتبه دوم $= \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) \frac{t}{qt}$			نفوذ درون ذره‌ای $q_t = k \text{ dir } t^{0.5} + C$		
K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2	k	C (mg g^{-1})	R^2
۰/۰۲۳۳	۱/۱۸۹	۰/۲۶۷۷	۶/۷۸	۹/۹۱	۰/۹۹۹۸	۰/۴۹۲۲	۷/۰۸۲۲	۰/۲۶۳۶



شکل ۹: تاثیر زمان انجام واکنش بر کارایی حذف ۲۵ میلی گرم بر لیتر یون نیترات در شرایط بهینه.

دقیقه که بالاترین کارایی حذف ۶۵/۱ درصد بدست آمد. تبعیت داده‌های سینتیکی از مدل شبه مرتبه دوم، مبین جذب شیمیایی یون‌های نیترات بر سطح نانو کامپوزیت سنتزی می‌باشد.

برای بررسی کارایی روش جهت حذف یون نیترات بوسیله نانو کامپوزیت MMNC-NH₂ در نمونه‌های حقیقی، سه نمونه آب رودخانه سپیدرود، آب چاه شهر رشت و آب چاه روستای سلکی سر (استان گیلان) مورد آزمایش قرار گرفتند. از هر نمونه سه محلول با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر از نیترات آغشته شدند و آزمایش‌های حذف در شرایط بهینه (مقدار جذب ۰/۰۴ گرم، pH محلول برابر ۳، زمان هم‌زدن ۳۰ دقیقه و قدرت یونی صفر) انجام شد. نتایج در جدول ۵ ارائه شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده (شکل ۸)، مشاهده شد که ضریب همبستگی در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم در غلظت اولیه مطالعه شده در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول و مدل نفوذ درون ذره‌ای بیشتر و برابر ۰/۹۹۹۸ بوده است. معادلات و نتایج حاصل از محاسبات سینتیک در جدول (۴) نشان داده شده است.

شکل ۹ کارایی حذف نیترات با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر بوسیله جاذب سنتز شده MMNC-NH₂ را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. بر اساس نتایج بدست آمده با افزایش زمان تماس، کارایی حذف یون نیترات نیز افزایش یافته است. در مراحل ابتدایی آزمایش تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف بیشتر بود. در ادامه با افزایش زمان تماس درصد حذف نیترات با سرعت کمتری افزایش یافت تا رسیدن به زمان ۳۰

جدول ۵: نتایج حذف یون نیترات از نمونه‌های حقیقی.

نمونه	درصد حذف $\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$
آب رودخانه سپید رود	۵۱/۳٪
آب چاه رشت	۴۴٪
آب چاه روستای سلکی سر	۵۷٪

جدول ۶: مقایسه مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی جاذب پیشنهادی با برخی از جاذب‌های مورد استفاده برای حذف نیترات.

مرجع	Q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	مدل ایزوترمی	مدل سینتیکی	نوع جاذب
[۲۹]	۴/۱۸۴	لانگمویر	الوویج	ZnO nanoparticles
[۲۹]	۰/۵۴۱	لانگمویر	الوویج	Chitosan-polystyrene-Zn nanocomposite
[۳۰]	۵۷/۱	لانگمویر	سینتیک شبه مرتبه دوم	Fe ₃ O ₄ -activated carbon MNPs (AC-Fe ₃ O ₄ MNPs)
[۳۱]	۱۳/۰۶	-----	سینتیک شبه مرتبه دوم	Green tea iron nanoparticles (GT-Fe NPs)
[۳۱]	۹/۶۹	-----	سینتیک شبه مرتبه دوم	Eucalyptus leaves iron nanoparticles (EL-Fe NPs)
[۳۲]	-	فروندلیچ	سینتیک شبه مرتبه اول سینتیک شبه مرتبه دوم	Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles
[۳۳]	-	لانگمویر	سینتیک شبه مرتبه دوم	nano zinc hydroxide
تحقیق حاضر	۹/۹۱	فروندلیچ	سینتیک شبه مرتبه دوم	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Kit-6-NH ₂

مجدد را دارا می‌باشد، می‌توان از آن به عنوان جاذبی کارآمد و ارزان برای حذف نیترات از محلول‌های آبی استفاده کرد.

در جدول ۶ نتایج حاصل از مقایسه کارایی جاذب سنتز شده با سایر جاذب‌های مورد استفاده جهت حذف نیترات از لحاظ مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی مقایسه شده است.

مراجع

- [1] R. Linker, I. Seginer, F. Buwalda, *Mathematical and Computer Modelling*, **40**, 2004, 1009.
- [2] M.N. Almasri, J.J. Kaluarachchi, *Journal of Hydrology*, **295**, 2004, 225.
- [3] G.J. Kraft, W. Stites, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **100**, 2003, 63.
- [4] S. Barroso-Solares, B. Merillas, P. Cimavilla-Roman, M.A. Rodriguez-Perez, J. Pinto, *Journal of Cleaner Production*, **254**, 2020, 120038.
- [5] C. Liao, S.F. Kang, Y.W. Hsu, *Water Research*, **37**, 2003, 4109.
- [6] "Institute of Standards and Industrial Research of Iran, Drinking water-physical and chemical specifications", Tehran, Institute of Standards and Industrial Research of Iran (ISIRI), Report No.: 1053, 2009.
- [7] G.D. Agrawal, S.K. Lunkad, T. Malkhed, *Water Science and Technology*, **39**, 1999, 67.
- [8] F.R. Greer, M. Shannon, *Pediatrics*, **116**, 2005, 784.
- [9] H. He, Y. Huang, M. Yan, Y. Xie, Y. Li, *Colloids and Surfaces A*, **584**, 2020, 123973.
- [10] C. Della Rocca, V. Belgiorno, S. Meric, *Desalination*, **204**, 2007, 46.
- [11] T. Hartono, S. Wang, Q. Ma, Z. Zhu, *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**, 2009, 114.
- [12] D. Ghernaout, B. Ghernaout, A. Saiba, A. Boucherit, A. Kellil, *Desalination*, **239**, 2009, 295.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانوکامپوزیت مغناطیسی مزوپور کیت-۶ عامل دار شده با گروه آمین به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شد و قابلیت استفاده از آن در حذف یون نیترات از محلول آبی بوسیله روش طراحی آزمایش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت سنتزی دارای ساختار کریستالی خوب و اندازه منافذ یکنواخت می‌باشد. سطح عامل دار شده با گروه آمین خواص خوبی را جهت حذف نیترات ایجاد می‌کند. با توجه به هزینه‌بر بودن سایر روش‌های حذف نیترات و نظر به اینکه جاذب مغناطیسی مذکور به راحتی از محلول قابل جداسازی است و می‌تواند تحت تاثیر یک میدان مغناطیسی توسط آهنربا از محلول جدا شود و قابلیت چندین بار استفاده

- [24] S. Shariati, M. Khabazipour, F. Safa, *Journal of Porous Materials*, **24**, 2017, 129.
- [۲۵] شهاب شریعتی، کامل بخشی‌پور، سارا رهنما، نگار هاشمی‌فرد، "سنتز نانوکامپوزیت مزوپور مغناطیسی سیلیکاتی کیت-۶ عامل دار شده با گروه آمین برای حذف رنگ راکتیو زرد از محلول‌های آبی"، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۵۲، ۱۳۹۸، ۳۶۴-۳۵۳.
- [26] X. Zhao, Y. Shi, T. Wang, Y. Cai, G. Jiang, *Journal of Chromatography A*, **1188**, 2008, 140.
- [27] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society*, **40**, 1918, 1361.
- [28] H. Freundlich, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **57**, 1907, 385.
- [29] M. Keshvaridoostchokami, S. Babaei, F. Piri, *International Journal of Biological Macromolecules*, **101**, 2017, 922.
- [30] R. Rezaei, E. Dehghanifard, A. Mohseni-Bandpi, L. Rezaei, A. Esrafilii, B. Kakavandi, A. Azari, *Desalination and Water Treatment*, **57**, 2015, 16445.
- [31] T. Wang, J. Lin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Journal of Cleaner Production*, **83**, 2014, 413.
- [32] H. Pourzamani, N. Mengelizadeh, M. Jalili, Z. Moosavian, *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*, **2**, 2017, 187.
- [33] R. Kamaraj, A. Pandiarajan, S. Jayakiruba, *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 215, 204.
- [13] N. Ates, L. Yilmaz, M. Kitis, U. Yetis, *Journal of Membrane Science*, **328**, 2009, 104.
- [14] P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, *Journal of Environmental Management*, **131**, 2013, 363.
- [15] M. Khabazipour, S. Shariati, F. Safa, *Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **46**, 2015, 759.
- [16] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, H. Cong, *Advances in Colloid and Interface Science*, **281**, 2020, 102165.
- [17] M. Hadei, M. Aalipour, N.M. Zadeh, H. Pourzamani, *Archives of Hygiene Sciences*, **5**, 2016, 22.
- [18] M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, H. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 2010, 1039.
- [19] R. Rezaei-Kalantary, E. Dehghanifard, A. Mohseni-Bandpi, L. Rezaei, A. Esrafilii, *Desalination and Water Treatment*, **57**, 2016, 16445.
- [20] M. Bahmani, L. Eesa, M. Faraji, *Journal of Applied Chemistry*, **8**, 2013, 29.
- [21] S. Shariati, N. Parto, E. Bozorgzadeh, P. Zanjanchi, S. Rahnama, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **25**, 2020, 1.
- [22] S. Toutouchi, S. Shariati, K. Mahanpoor, *Applied Organometallic chemistry*, **33**, 2019, 5046.
- [23] M. Sojoudi, S. Shariati, M. Khabazipour, *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, **3**, 2016, 287.