
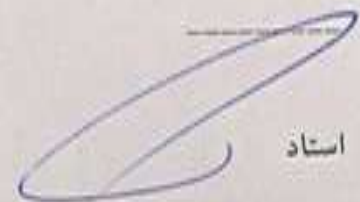
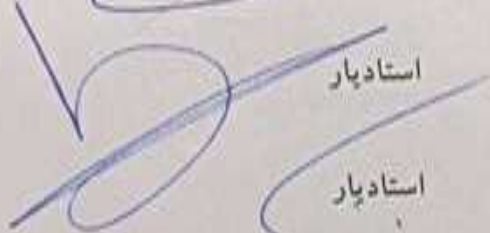
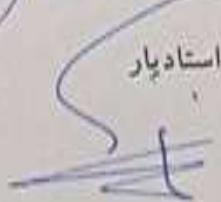


رسالة محمد

تأییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیات داوران نسخه نهانی پایان نامه آقای مهدی ابراهیمی  
تحت عنوان: حذف آنیون های نیترات از محلول های آبی با استفاده از سیلیکای نانو حفره  
MCM-41 عامل دار شده

را از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آنها برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد  
پیشنهاد می کنند.

امضا	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیات داوران
	دانشیار	دکتر حبیب الله یونسی	۱- استاد راهنما
	استاد	دکتر عباس اسماعیلی	۲- استاد مشاور
	استادیار	دکتر علیرضا ریاحی	۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر نادر بهرامی	۴- استاد ناظر
			۵- استاد ناظر



شماره:.....

تاریخ:.....

پیوست:.....

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

**ماده ( ۱ )** در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) های خود، مراتب را قبلاً به مرکز نشر دانشگاه اطلاع دهد.

**ماده ( ۲ )** در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:

(( کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته **مهندسی منابع طبیعی - محیط زیست** است که در سال ۱۳۹۰ در دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور به راهنمایی جناب آقای دکتر **حبیب اله یونسی** و مشاوره سرکار خانم **مهندس افسانه شهبازی** از آن دفاع شده است.))

**ماده ( ۳ )** به منظور جبران بخشی از هزینه های نشریات دانشگاه تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به مرکز نشر دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

**ماده ( ۴ )** در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه نماید.

**ماده ( ۵ )** دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند، به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

**ماده ( ۶ )** اینجانب **مهدی ابراهیمی گت کش** دانشجوی رشته **مهندسی منابع طبیعی - محیط زیست** در مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: **مهدی ابراهیمی گت کش**

امضا:

## آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت

### مدرس

**مقدمه:** با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.


ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایش‌نامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه می‌باشد، باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم الاجرا است.

  
۸۷، ۱۱، ۲۲



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی

مهندسی منابع طبیعی - محیط زیست

پایان نامه کارشناسی ارشد

**حذف آنیون‌های نیترات از محلولهای آبی با استفاده از سیلیکای نانو حفره**

**MCM-41 عامل دار شده**

تحقیق و نگارش :

**مهدی ابراهیمی گت کش**

استاد راهنما :

**دکتر حبیب اله یونسی**

استاد مشاور:

**مهندس افسانه شهبازی**

بهمن ۱۳۹۰

تقدیم به،

مادر عزیزم که دعای خیرش در  
تمام مراحل زندگی راه گشایم؛

پدرم که دست های پر مهرش

همواره پشتیبانم

و

همسر مهربانم که همواره

مشوق و همراهم بوده

## تقدیر و تشکر

سپاس خدا را که نور شناختش را به قلب ما تابانید و شکرش را بر وجودمان الهام فرمود. دروازه بی پایان دانش به پروردگاریش را، بر ما گشود و ما را به وادی پر فیض توحید خالصانه اش راهبری نمود و از هلاک در ورطه انکار و شک بازمان داشت.

بدین وسیله به رسم ادب بر خود لازم می‌دانم از تمامی افرادی که در لحظه لحظه این تحقیق مرا یاری کردند قدر دانی و تشکر نمایم

جناب آقای دکتر حبیب اله یونسی استاد راهنمای گرانقدرم که درس‌های فراوانی از ایشان آموختم.

استاد مشاور گرانقدر سرکار خانم مهندس افسانه شهبازی که کمک‌ها و راهنمایی‌های بسیار فراوانی در انجام این تحقیق به اینجانب ارائه کردند.

از جناب آقای دکتر نادر بهرامی فر و دکتر علیرضا ریاحی، که در دوران تحصیل در این دانشکده، افتخار شاگردی ایشان را داشتم و در نهایت نیز زحمت داوری این پایان نامه را پذیرا بودند.

استاد ارجمند جناب آقای دکتر عباس اسماعیلی ساری که به عنوان نماینده محترم تحصیلات تکمیلی قبول زحمت کردند.

استاد گرانقدر دکتر سید محمود قاسمپوری که در دوران تحصیل در این دانشکده و دره کارشناسی افتخار شاگردی ایشان را داشتم.

کارشناس محترم آزمایشگاه محیط زیست سرکار خانم منظر حقدوست و سایر کارشناس‌های آزمایشگاه به دلیل کمک‌های فراوان در آزمایشگاه.

دوستان عزیزم در اطاق ۱۱۲/۵ آقایان نبی اله خیرآبادی، مهدی عبدالهی، محمد رضا عبده، جواد عمارلو، رامین قربانی، علی کاظمی و امیر موتاب ساعی و همچنین همکلاسی‌های عزیزم که همواره انگیزه و امید را در من زنده نگاه داشتند.

و در نهایت از تمامی عزیزانی که به نحوی در انجام این تحقیق مؤثر بودند ولی در این لیست نام آن‌ها ذکر نشده است قدردانی می‌کنم، و برای تمامی این عزیزان آرزوی موفقیت و بهروزی دارم.

مهدی ابراهیمی گت کش

بهمن ماه ۱۳۹۰

## چکیده

در این تحقیق، کاربرد دانش فناوری نانو برای حذف آنیون های نیترات از محلول آبی در سیستم پیوسته و ناپیوسته نشان داده شده است. با توجه به خطرات آلودگی آنیون های نیترات در محیط های آبی، استفاده از فرایند جذب سطحی توسط سیلیکاهای میان حفره عامل دار شده به عنوان روشی درمانی جهت حذف این آنیون حائز اهمیت می باشد. به این منظور ابتدا میان حفره MCM-41 سنتز شد و با استفاده از روش پیوند تکمیلی با گروه های عاملی لانتانیومی و آمینی مختلف عامل دار شد و جاذب های میان حفره La-MCM-41، NH<sub>2</sub>-MCM-41، NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 و NH<sub>2</sub>-NH-NH-MCM-41 سنتز گردید. جهت شناسایی خصوصیات جاذب های سنتز شده آنالیزهای XRD، BET، FTIR، TGA و SEM مورد استفاده قرار گرفت. دو جاذب MCM-41 و La-MCM-41 کارایی لازم را جهت حذف آنیون های نیترات از خود نشان ندادند. کارایی جذب توسط جاذب های میان حفره NH<sub>2</sub>-MCM-41، NH<sub>2</sub>-NH-MCM-41 و NH<sub>2</sub>-NH-NH-MCM-41 در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. در سیستم ناپیوسته تغییرات pH، میزان جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه آنیون نیترات مورد بررسی قرار گرفت. بهترین میزان pH برابر ۶ به دست آمد. همچنین بهترین میزان دوز جاذب ۵ mg/l محاسبه شد و حداکثر جذب در همان دقایق ابتدایی تا ۲۰ دقیقه به دست آمد. داده های حاصل با مدل های ایزوترمی لانگمایر، فرنلایخ و ردلیچ- پترسون و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت. مدل ایزوترمی لانگمایر نسبت به سایر مدل های ایزوترمی با فرایند جذب مطابقت بهتری داشته است. تأثیر دما بر فرایند جذب مورد مطالعه قرار گرفت که نشان داد با افزایش دما میزان جذب کاهش می یابد. همچنین آزمایشات جذب توسط میان حفره NH<sub>2</sub>-NH-NH-MCM-41 در سیستم پیوسته انجام گرفت و تغییرات ارتفاع ستون، سرعت جریان و غلظت اولیه آنیون نیترات مورد بررسی قرار گرفت. ماکزیمم ظرفیت جذب در ارتفاع ستون ۶ cm، سرعت جریان ۱/۶ و غلظت اولیه ۱۱۰ mg/l به دست آمد. از مدل های تجربی توماس و یان برای بررسی سینتیک جذب در سیستم پیوسته استفاده شد که با مدل توماس مطابقت بهتری داشته است. بیشترین میزان جذب مربوط به جاذب میان حفره NH<sub>2</sub>-NH-NH-MCM-41 بود که در سیستم ناپیوسته ۱۶/۴۳ mg/g و در سیستم پیوسته ۲۱/۸۶ mg/g محاسبه شد.

**کلید واژه:** مواد میان حفره، MCM-41، جذب سطحی، نیترات، عامادار کردن



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان	بخش
۱	مقدمه و کلیات	فصل اول
۱	مقدمه	۱-۱
۴	مواد میان حفره	۲-۱
۶	اهداف تحقیق	۳-۱
۷	سؤالات تحقیق	۴-۱
۷	فرضیه ها/ پیش فرض ها	۵-۱
۸	مروری بر منابع تحقیق	فصل دوم
۸	مقدمه	۱-۲
۸	دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی	۲-۲
۱۰	دنیتریفیکاسیون شیمیایی	۳-۲
۱۰	فرایند تبادل یونی	۴-۲
۱۱	فرایند اسمز معکوس	۵-۲
۱۱	فرایند الکترودیالیز	۶-۲
۱۲	دنیتریفیکاسیون کاتالیزری	۷-۲
۱۳	فرایند جذب سطحی	۸-۲
۱۳	جاذب‌های سطحی کربنی	۱-۸-۲
۱۴	جاذب‌های سطحی خاک رس	۲-۸-۲
۱۴	جاذب سطحی زئولیت	۳-۸-۲
۱۸	مواد و روش‌های آزمایش	فصل سوم
۱۸	مقدمه	۱-۳
۱۸	مواد شیمیایی	۲-۳
۱۹	سنتز MCM-41	۳-۳
۱۹	سنتز La-MCM-41	۴-۳
۲۰	سنتز NH <sub>2</sub> -MCM-41	۵-۳
۲۰	سنتز NH <sub>2</sub> -NH-MCM-41	۶-۳

۲۰	سنتز NH <sub>2</sub> -NH-NH-MCM-41	۷-۳
۲۱	تعیین مشخصات جاذب‌های تهیه شده	۸-۳
۲۱	طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)	۱-۸-۳
۲۱	آزمون BET	۲-۸-۳
۲۲	میکروسکوپ الکترونی پیمایشی	۳-۸-۳
۲۲	طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)	۴-۸-۳
۲۲	آنالیز جرم سنجی حرارتی (TGA)	۵-۸-۳
۲۳	تهیه محلول آنیون نیترات	۹-۳
۲۳	آزمایشات جذب سطحی در سیستم ناپیوسته	۱۰-۳
۲۳	جذب آنیون نیترات توسط میان حفره MCM-41 و La-MCM-41	۱-۱۰-۳
۲۴	جذب آنیون نیترات با جاذب MCM-41 عامل دار شده با مونو، دی و تری آمین	۲-۱۰-۳
۲۴	آزمایشات جذب سطحی در سیستم پیوسته	۱۱-۳
۲۵	رسم منحنی کالیبراسیون	۱۲-۳
۲۶	آنالیز داده‌ها در سیستم ناپیوسته	۱۳-۳
۲۷	ارزیابی عملکرد جذب	۱۴-۳
۲۷	مدل‌های سینیتیک جذب	۱-۱۴-۳
۲۷	مدل شبه درجه یک	۱-۱-۱۴-۳
۲۸	مدل شبه درجه دو	۲-۱-۱۴-۳
۲۸	مدل همدمای لانگمایر	۲-۱۴-۳
۲۹	مدل همدمای فرندلیخ	۳-۱۴-۳
۲۹	مدل همدمای ردلیچ-پترسون	۴-۱۴-۳
۳۰	مطالعه ترمودینامیک جذب	۱۵-۳
۳۰	آنالیز داده‌ها در سیستم پیوسته	۱۶-۳
۳۱	مدل توماس	۱۷-۳
۳۲	مدل یان	۱۸-۳
۳۳	نتایج و بحث، نتیجه گیری و پیشنهادات	فصل چهارم

۳۴	مقدمه	۱-۴
۳۴	آنالیزهای انواع جاذب سطحی	۲-۴
۳۴	الگوهای XRD مواد میان حفره سنتزشده	۱-۲-۴
۳۵	FT-IR	۲-۲-۴
۳۶	تصاویر SEM میان حفره MCM-41	۳-۲-۴
۳۷	آنالیز BET	۴-۲-۴
۳۸	آنالیز TGA	۵-۲-۴
۳۹	تاثیر pH محلول بر میزان جذب آنیون‌های نیترات	۳-۴
۴۱	تاثیر غلظت اولیه آنیون‌های نیترات بر روی میزان جذب	۴-۴
۴۳	تاثیر مقدار جاذب بر روی میزان جذب آنیون‌ها نیترات	۵-۴
۴۴	تاثیر زمان تماس بر میزان جذب آنیون‌های نیترات توسط انواع جاذب‌های سنتز شده	۶-۴
۴۵	مطالعات سینیتیک جذب	۷-۴
۴۶	معادله شبه درجه دو	۱-۷-۴
۴۸	مطالعات تعادلی جذب زیستی	۸-۴
۴۸	مدل هم‌دمای لانگمایر	۱-۸-۴
۵۰	مدل هم‌دمای فرن‌دلیخ	۲-۸-۴
۵۱	مدل هم‌دمای ردلیچ-پترسون	۳-۸-۴
۵۲	مطالعه ترمودینامیک جذب	۹-۴
۵۴	مطالعات جذب در سیستم پیوسته	۱۰-۴
۵۴	تاثیر غلظت اولیه آنیون‌های نیترات در سیستم پیوسته	۱-۱۰-۴
۵۴	تاثیر شدت جریان بر میزان جذب آنیون‌های نیترات در سیستم پیوسته	۲-۱۰-۴
۵۶	تاثیر ارتفاع ستون بر میزان جذب آنیون‌های نیترات در سیستم پیوسته	۳-۱۰-۴
۵۷	بررسی تطابق جذب با مدل یان و توماس	۴-۱۰-۴
۶۰	نتیجه‌گیری کلی	۱۱-۴
۶۱	پیشنهادات	۱۲-۴
۶۲	مراجع	

## فهرست اشکال

شکل	عنوان	صفحه
۱-۱	شکل ساختارهای (الف) MCM-41 (ب) MCM-48 (ج) MCM-50	۵
۲-۱	طرحی از تک‌لایه‌های خودآرا روی سطح سیلیس‌های میان حفره (SAMMs)	۶
۱-۲	نمایی کلی از فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی با استفاده از راکتور گوگرد/	۹
۲-۲	انواع روش‌های مورد استفاده برای حذف نیترات از محلول‌های آبی	۱۵
۱-۳	طرح مکانیسم تهیه NH <sub>2</sub> -MCM-41 در حضور میان حفره MCM-41 و معرف ۳- (تری اتوکسیل) پروپیل آمین	۲۱
۲-۳	طرح سیستم پیوسته جذب (۱) محلول آنیون نیترات، (۲) پمپ پرستالتیک، (۳) پشم شیشه، (۴) جاذب، (۵) پشم شیشه، (۶) محلول خروجی، (۷) ستون شیشه‌ای با قطر ۱cm	۲۵
۳-۳	منحنی کالیبراسیون اندازه‌گیری آنیون نیترات توسط دستگاه اسپکترو فتومتر فرابنفش / مرئی	۲۶
۱-۴	الگوی XRD مواد میان حفره MCM-41 (a)، La-MCM-41 (b) و NH <sub>2</sub> -MCM-41 (c) ، NH <sub>2</sub> -NH-MCM-41 (d) ، NH <sub>2</sub> -NH-NH-MCM-41 (e)	۳۴
۲-۴	طیف FT-IR مواد میان حفره MCM-41 (a) ، La-MCM-41 (b) ، NH <sub>2</sub> -MCM-41 (c) ، NH <sub>2</sub> -NH-MCM-41 (d) ، NH <sub>2</sub> -NH-NH-MCM-41 (e)	۳۶
۳-۴	تصاویر SEM از میان حفره MCM-41	۳۷
۴-۴	منحنی TGA نمونه‌های (a) MCM-41 ، (b) La-MCM-41 ، (c) NH <sub>2</sub> -MCM-41 ، (d) NH <sub>2</sub> -NH-MCM-41 ، (e) NH <sub>2</sub> -NH-NH-MCM-41	۳۹
۵-۴	تأثیر مقادیر pH بر درصد جذب آنیون‌های نیترات بوسیله NH <sub>2</sub> -MCM-41 ، NH <sub>2</sub> -NH-MCM-41 ، NH <sub>2</sub> -NH-NH-MCM-41 در غلظت اولیه ۱۱۰ mg/l و مقدار جاذب ۵ g/l	۴۰

۴۲	تاثیر غلظت اولیه آنیون های نیترات بر ظرفیت جذب سطحی بوسیله $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ در $\text{pH}$ ۷ و مقدار جاذب $5\text{ g/l}$	۶-۴
۴۳	تاثیر مقدار جاذب بر جذب سطحی نیترات بوسیله جاذب های میان حفره سنتز شده در $\text{pH}$ ۷، زمان تماس $30\text{ min}$ و غلظت اولیه فلز $110\text{ mg/l}$	۷-۴
۴۵	تاثیر مدت زمان تماس جاذب بر میزان جذب آنیون های نیترات در $\text{pH}$ ۷، غلظت محلول $110\text{ mg/l}$ و مقدار جاذب $5\text{ g/l}$	۸-۴
۴۷	مدل خطی شبه درجه دو جذب آنیون های نیترات توسط (الف) $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ (ب) $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ (ج) $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ در میزان جاذب $5\text{ g/l}$ و $\text{pH}$ ۷	۹-۴
۴۹	مدل همدمای لانگمایر برای جذب آنیون های نیترات توسط $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ و $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ در میزان جاذب $5\text{ g/l}$ و $\text{pH}$ ۷	۱۰-۴
۵۰	مدل همدمای فرندلیخ برای جذب آنیون های نیترات توسط $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ و $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ در میزان جاذب $5\text{ g/l}$ و $\text{pH}$ ۷	۱۱-۴
۵۱	مدل همدمای ردلیچ-پترسون برای جذب آنیون های نیترات توسط $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ و $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ در میزان جاذب $5\text{ g/l}$ و $\text{pH}$ ۷	۱۲-۴
۵۳	تمودار خطی $\ln kd$ به $1/T$ جذب آنیون های نیترات توسط $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ و $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ در میزان جاذب $5\text{ g/l}$ ، $\text{pH}$ ۷، غلظت اولیه $110\text{ mg/l}$ و دماهای مختلف	۱۳-۴
۵۵	منحنی نشت در غلظت های مختلف برای آنیون های نیترات توسط میان حفره $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$	۱۴-۴
۵۶	منحنی نشت در شدت جریان های مختلف برای آنیون های نیترات توسط میان حفره $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$	۱۵-۴
۵۷	منحنی نشت در ارتفاع ستون مختلف برای آنیون های نیترات توسط میان حفره $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$	۱۶-۴
۵۸	مدل توماس برای آنیون های نیترات توسط میان حفره $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ در غلظت $110\text{ mg/l}$ ، شدت جریان $1/6\text{ ml/min}$ و ارتفاع ستون های متفاوت	۱۷-۴
۵۹	مدل یان برای آنیون های نیترات توسط میان حفره $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ در غلظت $110\text{ mg/l}$ ، شدت جریان $1/6\text{ ml/min}$ و ارتفاع ستون های متفاوت	۱۸-۴

## فهرست جداول

صفحه	عنوان	جدول
۱۶	ظرفیت جذب انواع جاذب های به کار برده شده برای حذف نیترات	۱-۲
۳۸	پارامترهای مربوط به آنالیزهای XRD و BET برای مواد سنتز شده	۱-۴
۴۶	مقایسه جذب سطحی آنیون های نیترات توسط $\text{NH}_2\text{-NH-}$ ، $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ ، $\text{MCM-41}$ در مدل های شبه درجه دو	۲-۴
۴۹	ثابت های همدمای لانگمایر و فرندلیخ برای جذب آنیون های نیترات توسط $\text{NH}_2\text{-}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ و $\text{MCM-41}$	۳-۴
۵۲	ثابت های همدمای ردلیچ- پترسون برای جذب آنیون های نیترات توسط $\text{NH}_2\text{-}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ و $\text{MCM-41}$	۴-۴
۵۳	مقادیر مربوط به مطالعه ترمودینامیک جذب برای جذب آنیون های نیترات توسط $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ، $\text{NH}_2\text{-NH-MCM-41}$ و $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$	۵-۴
۵۵	ویژگی های جذب آنیون های نیترات توسط جاذب $\text{NH}_2\text{-NH-NH-MCM-41}$ در سیستم پیوسته با شدت جریان، ارتفاع ستون و غلظت اولیه متفاوت	۶-۴
۵۸	پارامترهای مدل یان و توماس برای آنیون های نیترات توسط میان حفره $\text{NH}_2\text{-}$ ، $\text{NH-NH-MCM-41}$ در غلظت $110 \text{ mg/l}$ ، شدت جریان $1/6 \text{ ml/min}$ و ارتفاع ستون های متفاوت	۷-۴

## فصل ۱

### مقدمه و کلیات

#### ۱-۱- مقدمه

تغییرات فیزیکی، شیمیایی و یا بیولوژیکی آب به گونه‌ای که آن را برای مصارف شرب، کشاورزی و یا صنعتی نامطلوب نماید را آلودگی آب گویند. امروزه یون نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) به عنوان آخرین مرحله اکسیداسیون ترکیبات نیتروژن دار، از شاخص‌های مهم شیمیایی آلودگی آب به فاضلاب‌ها و پسماندهای جامد مورد توجه است. وجود غلظت‌های بالای نیترات در آب آشامیدنی یک نگرانی جدی با وسعت جهانی در دهه‌های اخیر محسوب می‌شود. معمولاً غلظت نیترات در آب‌های سطحی ۵ میلی گرم بر لیتر  $\text{N-NO}_3^-$  می‌باشد و غلظت‌های بالا اغلب در آب‌های زیرزمینی مشاهده می‌شود [۱]. همچنین نیترات در آب‌های سطحی در فصول مختلف دارای سطوح متفاوتی است [۲]. در نواحی زیادی از جهان، آب‌های زیرزمینی به عنوان تنها منبع آب آشامیدنی برای جوامع شهری و روستایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به هر حال میزان نیترات موجود در آب آشامیدنی جامعه اقتصادی اروپا، ایالات متحده، کانادا، آفریقا، خاورمیانه، استرالیا و زلاندنو در حال افزایش بوده است. بررسی شرکت آب آمریکا در سال ۱۹۸۵ نشان داد که ۲۳ درصد از آب‌های آشامیدنی اولیه به علت بالا بودن سطح غلظت نیترات از استاندارد ( $10 \text{ mg/l}$ ) تجاوز کردند [۳]. در کشور ایران نیز مطالعات زیادی به بررسی میزان نیترات در آب‌های سطحی و زیرزمینی پرداخته‌اند. در مطالعه‌ای که بر روی میزان نیترات منابع آشامیدنی روستایی شهرستان آمل صورت گرفته است نشان داده شد که از ۴۰ حلقه چاه کم عمق ۳ حلقه چاه دارای غلظت نیترات بیش از حد استاندارد ( $50 \text{ mg/l}$ ) بوده است. در مطالعه‌ای دیگر که در طول چهار سال جهت بررسی تغییرات غلظت نیترات آب‌های زیرزمینی

حاشیه زاینده رود در استان اصفهان صورت گرفته است، در کل ۹، ۲۶، ۵۱، ۶۰ و ۶۲ درصد از چاه های مورد مطالعه به ترتیب در سال های ۱۳۷۷ تا ۱۳۸۱ غلظت نیتروژن نیتراتی بالاتر از حد استاندارد EPA (۱۰ میلی گرم بر لیتر) را نشان دادند [۴]. همچنین در مطالعه‌ای که به بررسی غلظت نیترات در آب‌های زیرزمینی استان اصفهان پرداخته شد، مشاهده شده است که از مجموع چاه‌های نمونه برداری شده ۸۴/۲ درصد از چاه‌ها در این منطقه دارای غلظت نیتروژن نیتراتی بیش از حد استاندارد برای آب آشامیدنی هستند [۵].

غلظت طبیعی نیترات در آب های زیر زمینی تحت شرایط هوازی بستگی به نوع خاک و شرایط زمین شناختی دارد، اما از مهمترین منابع آلودگی نیترات استفاده از کودهای ازت‌دار است که در کشاورزی و برای حاصلخیزی زمین استفاده می‌شود. این کودها در اثر تجزیه شدن و انحلال در آب‌های باران و کشاورزی بر روی زمین جاری شده و نهایتاً به قسمت‌های عمقی زمین فرو می‌روند. لذا می‌تواند آب های سطحی و زیر زمینی را تحت تأثیر قرار دهد [۶]. از دیگر منابع نقطه‌ای و غیرنقطه‌ای آلودگی نیترات می‌توان به دفع پساب‌های بهداشتی و پسماندهای صنعتی در وضعیت غیر ایمن، نشت از سیستم‌های سپتیک، شیرابه مکان‌های دفع، کود حیوانات، زمین‌های باتلاقی و قطع جنگل‌ها اشاره کرد [۷-۸]. سازمان بهداشت جهانی (WHO) مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۵۰ میلی گرم بر لیتر و این مقدار را برای اطفال حدود ۱۵ میلی گرم بر لیتر برحسب  $N-NO_3^-$  اعلام کرده است. همچنین آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۱۰ میلی گرم بر لیتر برحسب  $N-NO_3^-$  اعلام نموده است [۷]. غلظت های بالای نیترات در منابع آب آشامیدنی پتانسیل به خطر انداختن سلامت عمومی را دارا است [۲]. نیترات در افراد بزرگسال نسبتاً غیرسمی می‌باشد، بطوریکه به سرعت توسط کلیه دفع می‌شود. غلظت‌های بزرگتر از ۱۰ میلی گرم بر لیتر برحسب  $N-NO_3^-$  می‌تواند برای اطفال زیر شش ماه کشنده باشد. در اطفال  $NO_3^-$  به  $NO_2^-$  کاهش می‌یابد و با هموگلوبین خون ترکیب می‌شود و به شکل متهموگلوبینا در می‌آید، این وضعیت به سندروم آبی کودکان معروف است [۹]. همچنین مقادیر بالای نیترات در آب آشامیدنی به نیتريت تبدیل شده و نیتريت ایجاد شده می‌تواند با آمین و آمیدها ترکیب شده و احتمال تشکیل ترکیبات سرطانزای نیتروزآمین و نیتروزآمید را در بزرگسالان افزایش دهد [۱۰]. نیتروزآمیدها باعث تومورهای معده، مری، مغز،



سیستم عصبی، پوست و استخوان می‌گردند و نیتروزآمین‌ها هم باعث تومورهای کبد، کلیه، ریه، مثانه و تیروئید می‌شوند [۱۱]. رابطه بین میزان نیترات و نیتريت با بروز سرطان‌های مری و معده برای استان گلستان ایران و کشورهای چین و ترکیه به خاطر غلظت بیشتر از حد مجاز گزارش شده است [۱۲].

علاوه بر این، نیتروژن جزء مواد مغذی و آلوده‌کننده مهمی هست که می‌تواند منجر به یوتریفیکاسیون محیط‌های آبی و در پی آن موجب فراوانی گیاهان آبی، رشد جلبک‌ها و تهی شدن اکسیژن محلول آب شود [۱۳]. که مهمترین پیامد آن کاهش کیفیت آب به منظور مصارف تفریحی و تخریب اکوسیستم‌های آبی است. یون نیترات دارای پایداری و انحلال بالایی در آب است و پتانسیل کمی برای هم رسوبی و جذب سطحی دارد. همین ویژگی‌ها حذف این یون را از آب با استفاده تکنولوژی‌های تصفیه مختلف از جمله استفاده از آهک و یا فیلتراسیون دشوار می‌کند [۲]. عموماً از روش‌های تصفیه مختلفی برای حذف نیترات استفاده می‌شود که شامل دنیتریفیکاسیون شیمیایی<sup>۱</sup> با استفاده از آهن<sup>(۰)</sup> [۱۴] و منیزیم<sup>(۰)</sup> [۱۵]، تبادل یونی<sup>۲</sup>، اسمز معکوس<sup>۳</sup> [۱۶]، الکترودیالیز<sup>۴</sup> [۱۷]، دنیتریفیکاسیون کاتالیزوری<sup>۵</sup> [۱۸] و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی<sup>۶</sup> [۱۹] می‌باشد. به هر حال تکنیک‌های در دسترس رایج برای حذف نیترات خیلی گران و ناکارآمد می‌باشند و تولید مواد اضافی را به همراه دارند. عموماً اسمز معکوس، تبادل یونی و فرایند الکترودیالیز از جمله بهترین تکنیک‌های در دسترس مطرح شده برای تصفیه آلودگی نیترات آب است [۲۰-۲۱]. اما در دهه‌های اخیر روش جذب سطحی به دلیل سادگی و عملکرد اقتصادی بهتر و همچنین تولید لجن و مشکلات دفع کمتر، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۲]. به طور کلی جذب سطحی فرایندی است که برای جمع‌آوری مواد قابل حل در یک محلول به وسیله جاذب مناسب صورت می‌گیرد [۲۳]. در منابع مختلف به جاذب‌های معدنی برای حذف نیترات از محیط‌های آبی اشاره شده است. به عنوان مثال از کربن فعال و کانی‌های سیلیکاتی به عنوان جاذب برای حذف نیترات استفاده شده است [۲۳].

<sup>۱</sup> Chemical Denitrification

<sup>۲</sup> Ion Exchange

<sup>۳</sup> Reverse Osmosis

<sup>۴</sup> Electrodialysis

<sup>۵</sup> Catalytic Denitrification

<sup>۶</sup> Biological Denitrification

همچنین بر روی حذف نیترات با استفاده از کانی‌های رسی تحقیقات زیادی صورت گرفته است [۲۴]. به هر حال مواد استفاده شده به عنوان جاذب عملکرد کامل را از لحاظ جذب سطحی و تجدیدپذیری از خود نشان نداده‌اند. بعلاوه که گزینش‌پذیری ضعیف و سطح محدودی را داشتند. بدین دلیل نیاز برای توسعه جاذب‌های جدید با مساحت سطح بالا به منظور افزایش سرعت جذب سطحی و افزایش ظرفیت جذب احساس می‌شود [۲۲]. لذا محققان به این فکر افتادند که برای برخورد با مشکل نیترات و یافتن روشی مناسب برای تصفیه محیط‌های آبی از این آنیون به علوم جدیدی مثل فناوری نانو روی آورند. نانوفناوری رشته‌ای است که به سرعت در حال پیشرفت، به عنوان مثال به پیشرفت‌های بزرگ آن در رشته‌هایی از قبیل مواد، الکترونیک و داروسازی می‌شود اشاره کرد. از اینرو از مواد سیلیکای میان‌حفره‌ای (مزوپورهای سیلیکاتی) با سایت‌های فعال در سطح برای حذف نیترات استفاده شده است [۲۲]. در تحقیق حاضر هم سعی بر آن است که با بهره‌گیری از فناوری نانو و استفاده از مواد میان‌حفره سیلیسی بتوان از رهاسازی نیترات به محیط زیست جلوگیری کرد و روش نوینی را برای تصفیه آن بکار گرفت.

## ۱-۲- مواد میان حفره

مواد منفذ دار<sup>۱</sup> طبق طبقه‌بندی IUPAC<sup>۲</sup> بر اساس اندازه قطر داخلی منافذ به سه گروه ریز حفره ( $< 2\text{ nm}$ )، میان حفره (۲ تا  $50\text{ nm}$ ) 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>۳</sup>، M41S<sup>۴</sup>، FSM<sup>۵</sup> و HMS<sup>۶</sup> هستند. مواد میان حفره M41S با میسل‌های<sup>۷</sup> دترژنت‌های آمونیوم چهارگانه به عنوان قالب<sup>۸</sup> تهیه می‌شوند که اندازه و آرایش حفره‌ها در طول شرایط سنتز با انتخاب دقیق سورفاکتانت، کنترل می‌شود. بر

<sup>۱</sup> Porous Materials

<sup>۲</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry

<sup>۳</sup> Santa Barbara Amorphous no. 15

<sup>۴</sup> Mesoporous silica molecular sieve

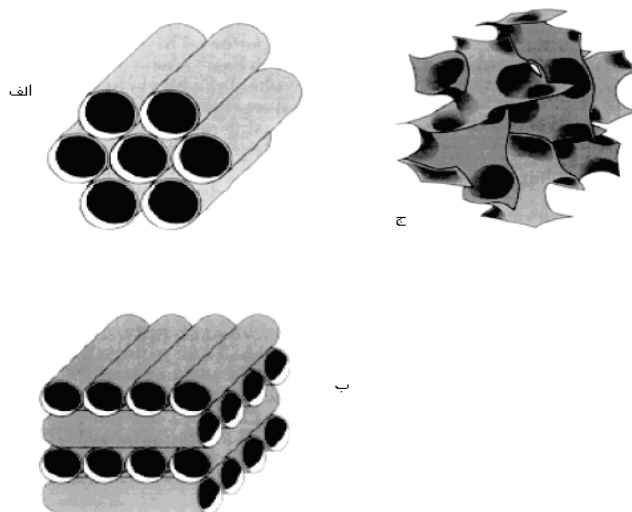
<sup>۵</sup> Folded-sheet mesoporous material

<sup>۶</sup> Hexagonal Mesoporous silica

<sup>۷</sup> Micelles

<sup>۸</sup> Template

طبق مقدار قالب و سایر فاکتورهای درگیر در شرایط سنتز ساختارهای MCM-41 شش گوشه، MCM-48 مکعبی و MCM-50 لایه لایه تهیه می‌شوند (شکل ۱-۱). با تغییر طول دنباله هیدروفوبیک ملکول سورفکتانت، قطر حفره تنظیم می‌شود.

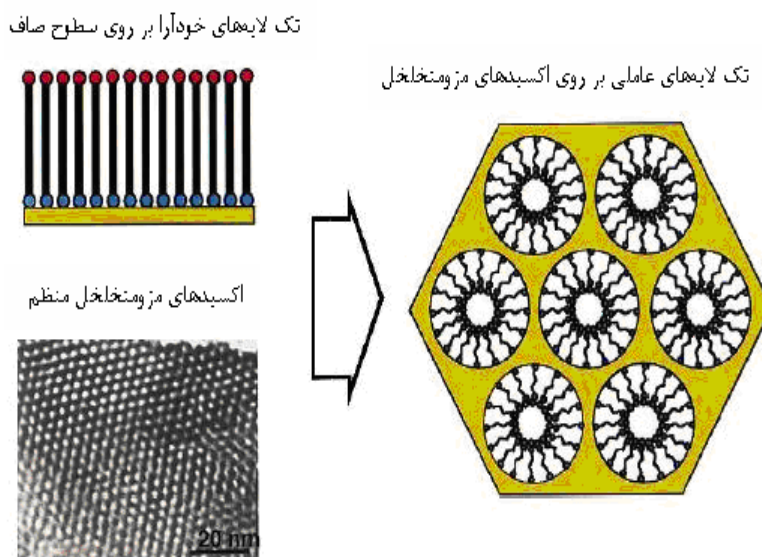


شکل ۱-۱- شکل ساختارهای (الف) MCM-41 (ب) MCM-48 (ج) MCM-50

مواد میان حفره MCM-41<sup>۱</sup> گروهی از مواد هستند که قطر حفره آنها از ۱/۵ تا ۱۰ nm قابل تنظیم است. داشتن حفراتی با شکل منظم و تعریف شده (هگزاگونال - استوانه‌ای)، توزیع اندازه حفره‌های باریک، قابلیت تنظیم قطر حفره، حجم زیاد حفره ( $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ )، ظرفیت جذب و مساحت سطح بسیار زیاد ( $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) - (۷۰۰)، تعداد زیاد گروه‌های OH (سیلانول) داخل حفره‌ها (۴۰ تا ۶۰ درصد)، واکنش‌پذیری سطحی زیاد و سهولت تغییر در خواص سطحی از ویژگی بارز این مواد است [۲۵]. کاربرد سیلیکاهای میان حفره در زمینه‌های کاتالیزور، محیط زیست (جاذب و سنسور)، نانوفناوری و بیوتکنولوژی به علت مساحت سطح زیاد آنها، ساختار معین، توزیع اندازه حفره‌های باریک، اندازه حفره بزرگ و سازگاری زیستی آنها می‌باشد [۲۶]. اخیراً، طبقه جدیدی از مواد هیبریدی میان حفره بر پایه تک لایه‌های خود آرا (ملکول‌های عامل‌دار) که با تکیه گاه میان حفره به طور کوالانسی پیوند برقرار کرده‌اند، توسعه یافته است. این مولکول‌های عاملی به

<sup>۱</sup> Mobil Catalytic Material no. 41

تکیه گاه میان حفره اتصال داده شده‌اند. مواد هیبریدی نانو ساختار که از اتصال تک لایه‌های خودآرا روی تکیه گاه‌های میان حفره ایجاد می‌شوند، SAMMs<sup>۱</sup> نامیده می‌شوند (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲- طرحی از تک‌لایه‌های خودآرا روی سطح سیلیس‌های میان حفره (SAMMs)

از بین کاربردهای عمده مواد سیلیکای میان حفره عامل‌دار شده، حذف آنیون‌های نیترات موضوع مهمی می‌باشد، که پایان نامه حاضر در راستای دستیابی به این مهم است.

### ۳-۱- اهداف تحقیق

نیترات از آلاینده‌های خطرناک پساب‌های صنعتی، کشاورزی و آبی‌پروری می‌باشد که باید قبل از تخلیه در محیط زیست از پساب حذف شود. همچنین حذف آن از آب آشامیدنی به دلیل مشکلات بهداشتی که می‌تواند ایجاد کند کاملاً ضروری است. این تحقیق در نظر دارد با بکارگیری یک نوع جاذب سیلیکاتی میان-حفره تحت عنوان MCM-41 که دارای مساحت سطح بالایی می‌باشد و با اصلاح برخی از گروه‌های عاملی

<sup>۱</sup> Self-assembled Monolayer on Mesoporous Supports