

بررسی محاسباتی عملکرد ساختارهای مختلف نانوجاذب اکسیدروی در حذف یون نیترات از محیط زیست

لیلا مهدویان*، هما نجم سهیلی

گروه آموزشی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دورود، دورود.

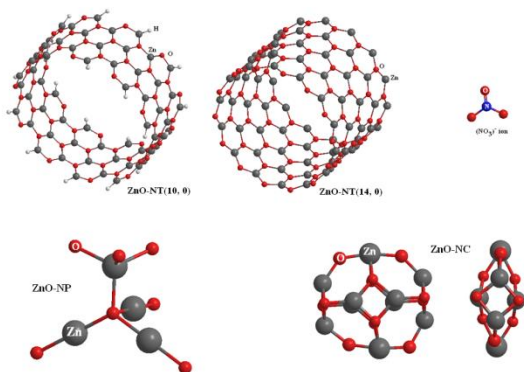
چکیده

یکی از حادترین مشکلات محیط زیست در دهه های اخیر، افزایش غلظت آلاینده ها در محیط از جمله آنیون نیترات است. هدف این مقاله مطالعه و بررسی استفاده از نانوجاذب های اکسیدروی برای حذف این آلاینده و مقایسه ی این نانوجاذب ها باهم و در نهایت پیشنهاد بهترین گزینه برای جذب نیترات، می باشد. برای محاسبه برهمکنش آلاینده با نانوجاذب اکسیدروی، ابتدا تمامی ساختارها بصورت مجزا توسط روش DFT بر پایه $B3LYP/6-31+G^*$ بهینه گردید و سپس کمپلکس ایجاد شده مابین یون نیترات و نانوجاذب های اکسیدروی شبیه سازی و بهینه شد. نانوجاذب های اکسیدروی بکار رفته در این تحقیق عبارتند از: ۱- نانوتیوب اکسیدروی (۱۰، ۱۰)، ۲- نانوتیوب اکسیدروی (۱۴، ۰)، ۳- نانو ذره ورتزیت اکسیدروی و ۴- نانوقفس اکسیدروی ($Zn_{12}O_{12}$) می باشد. خواص ساختاری و ترمودینامیک آن توسط روش مذکور محاسبه گردیده است که در مقایسه بین نانوجاذب های اکسیدروی، نانوتیوب اکسیدروی (۱۴، ۰)، تمایل بیشتری به جذب آلاینده از محیط را نشان داد.

واژه های کلیدی: نانوجاذب، نانوتیوب اکسیدروی، نانوذره اکسیدروی، نانوقفس اکسیدروی، یون نیترات، روش محاسباتی DFT

ایمیل نویسنده مسئول: Mahdavian_leila@yahoo.com, Mahdavian@iau-doroud.ac.ir

زیگزاگ (۱۴، ۰)، نانوذره ی اکسیدروی ورتزیت ($ZnO-NP$) و همچنین نانوقفس اکسیدروی ($ZnO-NC$) را با استفاده از داده های تجربی شبیه سازی و تمامی ساختارها با استفاده از روش محاسباتی $BLYP/6-31+G^*$ بهینه گردید [۷-۹] و برهمکنش آلاینده با این نانو جاذب ها و خواص الکتریکی و ترمودینامیکی آنها ارزیابی گردید. ساختار بهینه شده آنها در شکل ۱ قابل رویت می باشد.



شکل ۱. ساختار هندسی بهینه شده نانوجاذب های مختلف اکسیدروی.

۲- مدل سازی

ابتدا برای بررسی برهمکنش یون نیترات با نانوجاذب، برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی، داده های محاسباتی برای

۱- مقدمه

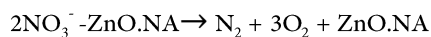
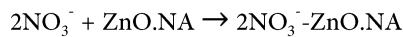
نیترات یک ماده شیمیایی خطرناک و اکسیده ترین حالت نیتروژن است که در سیستم های طبیعت یافت می شود [۱]. این ماده به عنوان یکی از منابع مهم آلودگی، تهدیدی جدی برای محیط زیست محسوب می شود [۲]. در واقع منابع آلوده کننده ی آب های زیرزمینی و سطحی به نیترات، شامل منابع طبیعی و انسانیست. بدلیل حلالیت بالای نیترات این ترکیب براحتی بدرون خاک و سفره های آب زیرزمینی نفوذ می کند [۳]. از روشهایی که می توان با هزینه کمتر و صرفه اقتصادی بیشتر برای حذف نیترات استفاده نمود استفاده از فناوری نانوست [۴]. باید خاطر نشان کرد که نانو ذرات اکسید فلزی، یک عامل ضدباکتریایی قویست و فلز روی نیز چنین خاصیتی دارد. فلز روی جزو عناصر واسطه جدول تناوبی با عدد اتمی ۳۰ است [۵]. فلز روی نسبتاً فعال و دارای ترکیبات پایداری می باشد و بدلیل ساختار کریستالی هگزاگونال می تواند هر شکلی بپذیرد و این یکی از مهمترین مزایای این ماده می باشد که توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است. ساختار اکسیدروی، دارای دو کریستال ورتزیت شش ضلعی و زینس بلند مکعب است، که ورتزیت پایدارترین و شایعترین حالت آن در شرایط محیطی است [۶].

حال چهار ساختار از نانوجاذب های اکسیدروی از جمله: نانوتیوب های اکسیدروی ($ZnO-NT$) صندلی شکل (۱۰، ۱۰)،

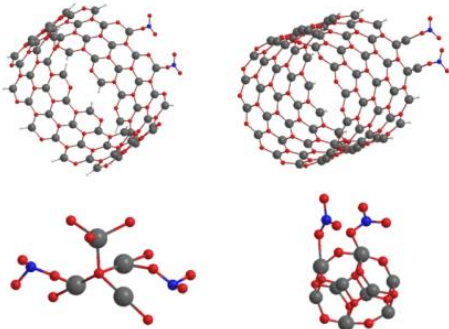
جدول ۱. محاسبه ی انرژی الکتريکي (E_{el})، ممان دوقطبي (D)، انرژی گرمایی (E_{th})، گرمایی تشکیل واکنش (H°)، انرژی آزاد گیبس (G°)، ظرفیت گرمایی (C_p)، آنتروپی (S) و تابع تقسیم (Q) برای نانوتیوب اکسیدروی (۱۰، ۱۰)، نانوتیوب اکسیدروی (۰، ۱۴)، نانوذرات اکسیدروی، نانوقفس اکسیدروی و یون نیترات توسط روش $B3LYP/6-31+G^*$.

Steps	NO ₃	ZnO-NT (10, 10)	ZnO-NT (14, 0)	ZnO- NP	ZnO- NC
E_{el}/HF	-275.58	-11895.64	-12784.52	-7549.30	-9786.18
$E_{th}/kcal.mol^{-1}$	15.90	154.87	193.21	60.57	87.64
Dipole moment/D	2.91	147.23	163.48	4.74	0.68
Zero point energy (ZPE)/HF	0.022	0.105	0.115	0.083	0.078
H°/HF	0.026	0.097	0.089	0.098	0.099
G°/HF	-0.005	0.105	0.098	0.041	0.067
$Cv/cal.K^{-1}.mol^{-1}$	11.19	68.96	76.85	44.34	57.12
$S^{\circ}/cal.K^{-1}.mol^{-1}$	65.22	165.89	182.11	119.84	124.57
Ln(Q)	4.98	54.30	97.73	42.93	46.87

واکنش شبیه سازی شده برای برهمکنش یون نیترات با نانوجاذب اکسیدروی (ZnO.NA) به قرار زیر است:



مهمترین مرحله برای ارزیابی نانوجاذب مرحله گذار تشکیل کمپلکس می باشد که برای نانوتیوب های اکسیدروی جذب بر رأس تیوب، برای نانوقفس و نانوذره ورتزیت اکسیدروی جذب بر سطح شبیه سازی و مورد ارزیابی قرار می گیرد که شکل ۲ ساختار بهینه شده آنها با استفاده از مدل گوی و فنر نشان داده شده است.



شکل ۲. ساختار بهینه شده کمپلکس یون نیترات و نانوجاذب های اکسیدروی.

خواص ترمودینامیک کمپلکس یون نیترات با نانوجاذب های اکسیدروی در جدول ۲ قابل رویت است که با توجه به تبادل الکترون مابین آنها انرژی الکتريکي تمامی ساختارها افزایش یافته است و به دلیل تغییر ساختاری ایجاد شده در مرحله تشکیل کمپلکس، ممان دوقطبي آنها زیاد می شود و تابع تقسیم محاسبه شده برای کمپلکس مابین آنها کاهش چشم گیری را برای تمامی نانوجاذب های اکسیدروی نشان می دهد این پارامتر تابعی از حجم سیستم است، تغییرات آن نشان دهنده تبادل الکترون و تغییر ساختاری آلاینده و نانوجاذب می باشد.

نانوتیوبها، نانوذره و نانوقفس اکسیدروی و نیز یون نیترات به صورت مجزا محاسبه می گردد، که در جدول ۱ قابل مشاهده است. تمامی محاسبات توسط نرم افزار گوسین ۰۹ بر پایه محاسباتی $B3LYP/6-31+G^*$ ارزیابی می شوند [۱۰-۱۲]. خواص ساختاری و ترمودینامیک محاسبه شده برای این ساختارها با استفاده از روش $B3LYP/6-31+G^*$ عبارتند از: انرژی الکتريکي (E_{el})، انرژی ترمال (E_{th})، ممان دوقطبي (DM)، انرژی نقطه صفر (ZPE)، گرمایی تشکیل واکنش آنتالپی (H°)، انرژی آزاد گیبس (G°)، ظرفیت گرمایی (C_p)، آنتروپی (S) و تابع تقسیم (Q) می باشد. جدول ۱ تمامی این پارامترهای آلاینده و نانو جاذب ها را بصورت مجزا در غیاب حلال نشان می دهد. برای مقایسه کارایی این نانوجاذب ها در برهمکنش با یون نیترات، انرژی جذب (E_b) آنها با استفاده از معادله (۱) بدست می آید [۱۳]:

$$E_b = E_{X-ZnO-NA} - [E_X + E_{ZnO-NA}] + \delta_{BSSE} \quad (1)$$

که E_{ZnO-NA} ، E_X انرژی ترمال آلاینده و انرژی نانوجاذب اکسید روی به ترتیب می باشد و $E_{X-ZnO-NA}$ انرژی ترمال کمپلکس ایجاد شده بین آلاینده و نانو جاذب اکسیدروی می باشد و در نهایت δ_{BSSE} خطای پایه محاسباتی انتخاب شده است (Basis set superposition error).

علاوه بر خواص ترمودینامیکی، خواص الکتريکي و ساختاری جذب آلاینده بر نانوجاذب های اکسیدروی بررسی گردید. که مهمترین پارامتر مورد بررسی، انرژی شکاف بین ارییتال های HOMO و LUMO می باشد که به آن E_g می گویند هرچه مقدار آن کمتر باشد انتقال الکترون راحت تر صورت گرفته و رسانایی نانو جاذب افزایش می یابد.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

کریستال های اکسیدروی ZnO بصورت چهاروجهی می باشد که پیوند کوئوردیناسیون این تتراهدرال بصورت SP^3 و نیز بصورت ذاتی تمایل به خاصیت یونی و افزایش شکاف پیوندی یکی از پیوندهای کوئوردیناسیون خود دارد که موجب افزایش خاصیت رسانایی در آن می شود [۱۴]. اشکال ساختاری آن بسیار است که در این تحقیق، نانوتیوب، نانوذره و نانوقفس آن برای کاهش و حذف یون نیترات مورد ارزیابی قرار گرفته است. با توجه به داده های ساختاری بدست آمده توسط X-ray بصورت تجربی، فایل Z ماتریس تمامی ساختارها نوشته و توسط روش محاسباتی $B3LYP/6-31+G^*$ بهینه گردید که ساختارهای بهینه شده آنها در شکل ۱ قابل رویت است. برای بررسی خواص ساختاری و غیره اشکال مختلف نانوجاذب اکسیدروی، با استفاده از نرم افزار گوسین 09 با روش DFT-IR محاسبه و در جدول ۱ مشاهده می شود. نتایج بدست آمده نشان می دهد که رسانایی و ممان دوقطبي نانوتیوب نوع زیگزاگ (۰، ۱۴) از تمامی ساختارهای نانوجاذب اکسیدروی بیشتر و برای نانو ذره اکسیدروی از نوع ورتزیت از تمامی ساختارها کمتر می باشد. که این نتیجه برای سایر پارامترهای محاسباتی نیز بدست آمده است.



چگالی (DOSs) density of states) توسط روش DFT بر پایه محاسباتی B3LYP/6-31+G* استفاده می شود که علاوه بر پارامترهای HOMO و LUMO می توان سایر پارامترهای محاسباتی از جمله انرژی شکاف ارییتالها (E_g)، پتانسیل شیمیایی یا الکترونگاتیوی (μ)، سختی شیمیایی (η)، نرمی شیمیایی (σ)، الکتروندوستی (ω) و انتقال بار در مولکول (ΔN_{MAX}) با استفاده از روابط زیر محاسبه نمود [۱۵]:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2)$$

$$\mu = (E_{LUMO} + E_{HOMO})/2 \quad (3)$$

$$\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2 \quad (4)$$

$$\sigma = 1 - \eta \quad (5)$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (6)$$

$$\Delta N_{MAX} = -\mu / \eta \quad (7)$$

پارامترهای محاسبه شده در جدول ۳ قابل مشاهده است که انرژی شکاف ارییتالها (E_g) یک فاکتور بسیار مهم برای هدایت و شناسایی سنسورها بشمار می رود. هرچه مقدار E_g کمتر باشد رسانایی نانوجاذب افزایش می یابد یا به عبارتی هر چه فاصله مابین سطح انرژی HOMO و LUMO کمتر باشد انتقال الکترون مابین آلاینده و نانوجاذب برای ایجاد سیگنال الکتریکی افزایش می یابد. رابطه موجود مابین هدایت الکتریکی (ϵ) و انرژی شکاف ارییتالها (E_g) به قرار ذیل است:

$$\epsilon \propto \exp(-E_g / 2KT) \quad (8)$$

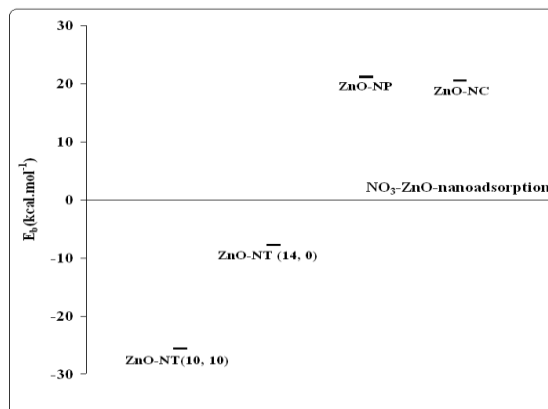
که در این رابطه K ثابت بولتسمن و T دما محیط می باشد. این معادله نشان می دهد رابطه مابین آنها رابطه مستقیم است. با توجه به داده های جدول ۳، انرژی شکاف ارییتالها E_g برای کمپلکس یون نیترات با نانوتیوب اکسیدروی (۰، ۱۴) از سایر نانوجاذب ها کمتر می باشد که نشان دهنده افزایش سیگنال های الکتریکی برای این نانوجاذب می باشد. پتانسیل شیمیایی یا الکترونگاتیوی (μ) محاسبه شده هرچه کمتر باشد یعنی طول پیوند آلاینده با نانوجاذب بیشتر است بنابراین انرژی کمتری برای شکست پیوند ایجاد شده و باز یافت نانوجاذب مورد نیاز است کمترین مقدار آن $-2/119eV$ برای کمپلکس یون نیترات با نانوتیوب اکسیدروی (۱۰، ۱۰) محاسبه می شود.

η و σ سختی و نرمی مولکول ها را به ترتیب نشان می دهد که مولکول های سخت HOMO و LUMO آنها دارای شکاف بزرگ و مولکول های نرمتر دارای شکاف کمتری می باشند [۱۶، ۱۷]. لازم بذکر است که کمپلکس ایجاد شده مابین یون نیترات و نانوقفس اکسیدروی، مولکول سخت و کمپلکس ایجاد شده مابین یون نیترات و نانوتیوب اکسیدروی (۰، ۱۴) مولکول نرم می باشد که احتمال تشکیل و پیش رفتن به سمت محصولات برای این نانوجاذب افزایش می یابد و همچنین داده ها نشان می دهد این نانوجاذب دارای الکترون دوستی بیشتری نسبت به سایر نانوجاذب ها به حساب می آید.

جدول ۲. محاسبه ی خواص ترمودینامیکی و ساختاری کمپلکس یون نیترات با نانوتیوب اکسیدروی (۱۰، ۱۰)، نانوتیوب اکسیدروی (۰، ۱۴)، نانوذرات اکسیدروی، نانوقفس اکسیدروی و یون نیترات توسط روش B3LYP/6-31+G*

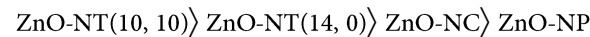
Steps	NO ₃ -ZnO-NT(10, 10)	NO ₃ -ZnO-NT(14, 0)	NO ₃ -ZnO-NP	NO ₃ -ZnO-NC
E _{el} /HF	-11943.17	-12977.06	-8100.39	-10112.36
E _{el} /kcal.mol ⁻¹	145.06	201.33	97.64	124.08
Dipole moment/D	148.71	162.24	4.39	1.25
Zero point energy (ZPE)/HF	0.247	0.259	0.139	0.147
H ^o /HF	0.205	0.193	0.157	0.161
G ^o /HF	0.172	0.104	0.094	0.174
Cv/cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹	71.26	84.73	56.69	89.36
S ^o /cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹	193.47	256.08	139.25	158.71
Ln(Q)	-112.89	-104.53	-99.75	-62.13

انرژی جذب (E_g) طبق معادله (۱) برای تمامی نانوجاذب ها محاسبه می گردد. شکل ۳ نشان دهنده انرژی جذب ایجاد شده بر اثر تشکیل کمپلکس مابین یون نیترات با نانوجاذب های اکسیدروی می باشد. هرچه انرژی محاسبه شده کمتر باشد پایداری آن ساختار بیشتر است یعنی نانوتیوب اکسیدروی (۱۰، ۱۰) تمایل بیشتری به جذب یون نیترات از خود نشان می دهد.



شکل ۳. محاسبه ی انرژی جذب کمپلکس یون نیترات با نانوجاذب های مختلف اکسیدروی.

می توان بنا به نتایج حاصله از شکل ۳، تمایل نانوجاذب ها برای برهمکنش با یون نیترات را به شرح ذیل بیان نمود:



بعد از محاسبات ترمودینامیک و ساختاری این برهمکنش، می توان حساسیت نانوجاذب ها به یون نیترات را با استفاده از سطح انرژی اورییتال های مولکولی که بالاترین اورییتال مولکولی دارای الکترون را HOMO (Highest occupied molecular orbital) نشان دهنده توانایی برای اهدای الکترون و پایین ترین اورییتال مولکولی فاقد الکترون را LUMO نشان دهنده توانایی برای پذیرش الکترون می نامند را تعیین نمود. انرژی ارییتال HOMO و LUMO توسط پایه محاسباتی B3LYP/6-31+G* برای برهمکنش یون نیترات با نانوجاذب های اکسیدروی محاسبه می گردد. برای بررسی بهتر خواص رسانایی و الکتریکی نانوجاذب ها از محاسبه حالت

جدول ۳. محاسبه DOSs برای کمپلکس یون نیترات با نانوجاذب‌های اکسیدروی بر پایه محاسباتی B3LYP/6-31+G*.

	E_{LUMO}/eV	E_{HOMO}/eV	E_g/eV	μ/eV	η/eV	σ/eV	ω/eV	$\Delta N_{MAX}/eV$	
NO_3^-	0.118	-0.290	0.409	-0.086	0.204	0.796	0.001	0.421	
NO_3^-/ZnO	Nanotube (10, 10)	-1.673	-3.965	2.292	-2.819	1.146	-2.146	3.467	2.459
	Nanotube (14, 0)	-1.721	-3.684	1.963	-2.703	0.982	-1.982	3.721	2.754
	NanoParticles	0.080	-3.324	3.404	-1.622	1.702	-2.702	0.773	0.953
	Nanocage	0.077	-3.453	3.529	-1.688	1.765	-2.765	0.807	0.957

۵. منابع

1. B, Narayana; and K, Sunil; A Spectrophotometric Method for the Determination of Nitrite and Nitrate. Eurasian J. Anal. Chem. 4(2): 204-214, 2009.
2. PL, Buldini; D, Ferri; E, Pauluzzi; M, Zambianchi; Differential pulse polarographic determination of nitrate and nitrite in nuclear wastes. Microchimica Acta. 82(1): 43-51, 1984.
3. M, Li; C, Feng; Z, Zhang; S, Yang; N, Sugiura; Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. Bioresource Technology. 101: 6553-6557, 2010.
4. CH, Ho and WB, Frommer; Fluorescent sensors for activity and regulation of the nitrate transceptor CHL1/NRT1.1 and oligopeptide transporters. ELife. 3: e01917, 2014.
5. MA, Trojanowicz; W, Matuszewski; B, Szostek; J, Michalowski; Simultaneous determination of nitrite and nitrate in water using flow injection biamperometry. Analytica Chimica Acta. 261(1-2): 391-398, 1992.
6. SS, Kumar; P, Venkateswarlu; VR, Rao; GN, Rao; Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. International Nano Letters. 3:30, 2013.
7. FG, Kuang; XY, Kuang; SY, Kang; MM, Zhong; XW, Sun; Ab initio study on physical properties of wurtzite, zincblende, and rocksalt structures of zinc oxide using revised functionals. Materials Science in Semiconductor Processing. 31: 700-708, 2015.
8. HR, Ghaffarian; M, Saiedi; MA, Sayyadnejad; Synthesis of ZnO Nanoparticles by Spray Pyrolysis Method. Iran. J. Chem. Eng. 30(1):1-6, 2011.
9. H, Amjid Iqbal; M, Zakria; A, Mahmood; Structural and spectroscopic analysis of wurtzite $(ZnO)_{1-x}(Sb_2O_3)_x$ composite semiconductor. Progress in Natural Science: Materials International. 25(2): 131-136, 2015.
10. C, Fan; Q, Wang; L, Li; S, Zhang; Y, Zhu; X, Zhang; M, Ma; R, Liu and W, Wang; Bulk moduli of wurtzite, zinc-blende, and rocksalt phases of ZnO from chemical bond method and density functional theory. Appl. Phys. Lett. 92(10):101917, 2008.

انتقال بار در مولکول (ΔN_{MAX}) نشان دهنده الکترون دهنده یا گیرنده بودن آلاینده را نشان می‌دهد اگر منفی باشد یعنی آلاینده الکترون گیرنده است اما اگر مثبت باشد پذیرنده الکترون است بنا بر داده‌های محاسبه شده نشان می‌دهد که نانوتیوب اکسیدروی (۱۴، ۰) الکترون پذیرنده‌تر از سایر نانوجاذب‌ها می‌باشد. با توجه به واکنش شبیه سازی شده برای برهمکنش یون نیترات با نانوجاذب اکسیدروی $(ZnO.NA)$ می‌توان پارامترهای اختلاف انرژی آزاد گیبس، آنتالپی، آنتروپی و ثابت تعادل واکنشهای مذکور محاسبه و در جدول ۴ نشان داده شده است که هرچه ΔG_{ele} و ΔH منفی‌تر باشد واکنش مذکور گرمازا و احتمال بیشتری برای تشکیل از خود نشان می‌دهد.

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی واکنش تبدیل یون نیترات و نانوجاذب‌های اکسیدروی.

Nano-absorber	ΔG_{ele} kcal/mol	ΔH kcal/mol	ΔS_{ele} kcal/K.mol	K
ZnO-NT (10,10)	-79769	11331	305.70	135225.1
ZnO-NT (14, 0)	-171591	-20517	506.96	290882.4
ZnO-NP	-63687	-36772	90.32	107962.4
ZnO-NC	-38898	17603.97	189.60	65940.2

خواص ترمودینامیک محاسبه شده نشان دهنده برهمکنش آلاینده با نانوتیوب اکسیدروی (۱۴، ۰) می‌باشد.

جمع بندی

در این تحقیق برای حذف یون نیترات از محیط، نانوتیوب اکسیدروی صندلی شکل (۱۰، ۱۰)، نانوتیوب زیگزاگی اکسیدروی (۱۴، ۰)، نانوذرات ورتزیت اکسیدروی و نانوقفس اکسیدروی $Zn_{12}O_{12}$ مورد بررسی قرار گرفت. خواص الکترونیکی، ساختاری و ترمودینامیکی احتمال برهمکنش یون نیترات با نانوجاذب‌های بیان شده و تشکیل کمپلکس مابین آنها براساس محاسبات DFT مورد ارزیابی قرار گرفت. انرژی جذب (E_g) برای کمپلکس یون نیترات با نانوجاذب‌های اکسیدروی محاسبه گردید، هرچه مقدار آن کمتر باشد پیوند ایجاد شده مابین آنها به سمت پیوند فیزیکی تمایل دارد و درصد بازیافت نانوجاذب افزایش می‌یابد. حساسیت و رسانایی نانوجاذب‌ها به آلاینده توسط محاسبه DOSs ارزیابی می‌گردد که بنابراین بر تمامی محاسبات رسانایی، ساختاری و ترمودینامیکی، نانوتیوب اکسیدروی (۱۴، ۰) دارای کمترین انرژی جذب و حساسیت بالا به یون نیترات و با توجه به داده‌های ترمودینامیکی می‌تواند به عنوان نانوجاذب مناسبی برای کاهش و حذف یون نیترات مورد استفاده قرار گیرد.



- Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-40813-9.
15. R. Ahmadi; M, Pirahan-Foroush; Fullerene effect on chemical properties of antihypertensive clonidine in water phase. AMHSR. 12: 39-43, 2014.
16. MD, Esrafil; R, Nurazar; A density functional theory study on the adsorption and decomposition of methanol on $B_{12}N_{12}$ fullerene-like nanocage. Superlattices and Microstructures. 67(54): 45-60, 2014.
17. MM, Lynam; M, Kut; J, Damborsky; J, Koca; P, Adriaens; Molecular orbital calculations to describe microbial reductive dechlorination of polychlorinated dioxins. Environmental Toxicology and Chemistry. 17(6): 988-997, 1998.
11. RG, Parr; W, Yang; Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1994.
12. JBL, Martins; E, Longo; ODR, Salmon; VAA, Espinoza; CA, Taft; The interaction of H₂, CO, CO₂, H₂O and NH₃ on ZnO surfaces: an Oniom study. Chem. Phys. Lett. 400: 481-486, 2004.
13. L, Mahdavian; Using of $B_{12}N_{12}$ Nano-Cage for Detection and Reduction of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzodioxine (TCDD). Sensor Lett. 14 (3): 280-284, 2016.
14. H, Morkoç; Ü, Özgür; Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. 2009 WILEY-VCH

INVESTIGATION OF THE COMPUTATIONAL VARIOUS STRUCTURES ZnO NANO-ADSORBENTS PERFORMANCE FOR THE REMOVAL OF NITRATE IONS FROM THE ENVIRONMENT

Abstract

One of the most serious environmental problems in recent decades is increasing the concentration of pollutants such as nitrate ion. This article aim is to study the using of zinc oxide sorbent to remove these pollutants and compare the sorbent together and suggest the best option for nitrate removal.

To calculate the pollutant interact with zinc oxide nano-sorbent, first of all structures separately was optimized by methods based on DFT B3LYP/6-31+G* and were simulated and optimized the complex formed between nitrate and zinc oxide nano-adsorbents. ZnO nano-sorbent used in this study is include: 1. zinc oxide nanotubes (10, 10), 2. zinc oxide nanotubes (14, 0), 3. ZnO nanoparticles (wurtzite) and 4. ZnO nanocages ($Zn_{12}O_{12}$ -NC).

The structural and thermodynamic properties were calculated by this method, when comparing the absorption of nano-ZnO, the results show ZnO nanotubes (14, 0) has a greater tendency to absorb pollutant from the environment.

Keywords: Nano-sorbent, zinc oxide nanotubes, zinc oxide nanoparticle, zinc oxide nanocage, nitrate ions, the method of calculation DFT.