

## بررسی محاسباتی حساسیت نانو اکسیدگرافن به یون های نیترات و حذف آن در محیط آبی

لیلا مهدویان

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

### چکیده

جداسازی یون نیترات به دلیل انحلالپذیری بالا، به روشهای مرسوم در تصفیه آب مشکل و پرهزینه است. هدف این مطالعه، بررسی محاسباتی کارایی نانوسطح اکسیدگرافن (NGO) (در حذف و کاهش یون نیترات از محیط آبی است. نانو اکسیدگرافن دارای گروه عامل های پیوند دوگانه 2SP، کربوکسی، هیدروکسی و پروکسی است. پارامترهای ترمودینامیکی و الکتریکی نزدیک شدن یون نیترات به موقعیتهای متفاوت نانوسطح با استفاده از روش محاسباتی \*B3LYP/6-31+G\* بررسی شد. بیشترین احتمال، برای مکانهای فعال گروه پروکسی بدست آمد، شکاف مابین سطوح انرژی HOMO و LUMO در این حالت کمترین مقدار و نشان دهنده انتقال الکترون و رسانایی بالای مابین آلاینده و نانو اکسیدگرافن است. بنابراین، سازوکار تبدیل و کاهش یونهای نیترات، بر این موقعیت شبیه سازی و پارامترهای ترمودینامیکی و الکتریکی آن محاسبه شد که نشان دهنده خودبخودی و گرمازا بودن واکنش گفته شده است. بنابراین، میتوان از نانو اکسیدگرافن برای شناسایی، حذف و کاهش یونهای نیترات در محیط آبی استفاده کرد.

**واژه های کلیدی:** پارامترهای الکتریکی، پارامترهای ترمودینامیکی، نانو اکسیدگرافن (NGO)، نانوحسگرها، محاسبات DFT، یون نیترات.

[Mahdavian\\_leila@yahoo.com](mailto:Mahdavian_leila@yahoo.com) , [Mahdavian@iau-doroud.ac.ir](mailto:Mahdavian@iau-doroud.ac.ir) :ایمیل نویسنده مسئول

### مقدمه

گرفشادات زیادی در مورد استفاده از نانوفناوری به عنوان فرایند تصفیه و حذف آلاینده ها از محیط وجود دارد. نانومواد با توجه به اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بالا، قادر به برهم کنش با گروه های شیمیایی متفاوت به منظور افزایش میل ترکیبی آنها با ترکیبات ویژه می شوند. بطور کل سطح فعال گسترده، فعالیت جذبی، ساختار و مکان آنها در سطح نانوذرات، عدم حضور مقاومت به انتشار به داخل نانو ساختار و انرژی پیوندی بالای سطح، فاکتورهای تغییر کننده قابلیت و کارایی نانوذرات است و همین امر آنها را قادر می سازد که به عنوان حسگر و جذب مورد استفاده قرار بگیرند [۱-۳].

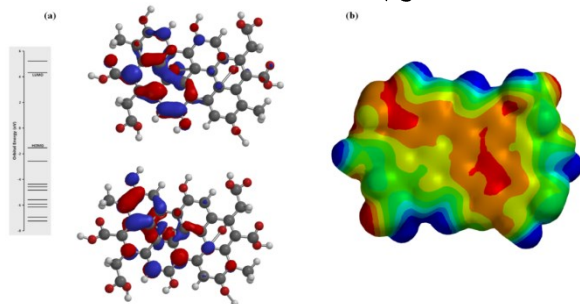
گرافن، تلای مسطح کربنی بصورت حلقه های ششگونی با هیبریداسیون  $sp^2$  است که دارای خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر به فردی است که منشاء از ساختار هندسی و نحوه قرار گرفتن آنها کربن دارد. این ویژگی ها عبارتند از: مدول یانگ بالا، استحکام شکست بالا، ابر رسانای گرمایی، تحرک الکترونی سریع از بارها، انعطاف پذیری بالا، جذب برخی از یون های فلزی به دلیل سطح تماس بالا، ویژگی های کاتالیستی قابل توجه است [۴].

یون نیترات حلالیت بالایی در آب دارد. بدون مزه، بو و بعد است که ایجاد آلاینده های ثانویه مانند ترکیبات سرطانزای نیتروزامین، نیتروزامید و ... کرده که بر کبد، ریه، تیروئید و ... تأثیر گذاشته بنابراین حذف آن از آب برای کاهش آلودگی و جلوگیری از آسیب به حیات موجودات زنده امری ضروری محسوب می شود. در حالیکه تشخیص و حذف آن از آب هزینه بر و بسیار مشکل است. روش های مرسوم حذف نیترات از آب مانند استفاده از فلزات احیاء کننده، الکترودیالیز، دینتریفیکاسیون و ... است که با محدودیت های متعددی مانند هزینه های عمومی بالا، هزینه های تولید انرژی و تولید آب شور زائد، نیاز به تجهیزات تصفیه خاص و اجرا، تعداد مراحل و بازده پائین مواجه هستند. فناوری نانو در بسیاری از کاربردهای زیست محیطی مانند استفاده از نانومواد برای بازسازی و احیای خاک و آب، حذف آلاینده های فاضلاب و تصفیه آب شیرین به صورت موثر بکارگرفته شده است [۵].

م‌توانند به آسانی با دیگر سموم و مواد شیمیایی مضر. توسعه داده شوند ۸۶.

عموماً گزینش پذیری برای تولید یک محصول خاص، از موضوعات مورد توجه در شیمی محاسباتی است. فرآیندهایی با گزینش پذیری بالا نه تنها منجر به تولید فراورده مورد نیاز و حفاظت بهتر از محیط زیست م‌شود؛ بلکه موجب استفاد ی بهتر از منابع اولیه و بنابراین تولید مقرون به صرفه تری م‌شود. بنابراین شیمی محاسباتی در مواردی که فهم یک فرآیند شیمیایی مشکل بوده یا اطلاعاتی راجع به فرآیندهایی که در آزمایشگاه به سختی قابل مشاهده و انجام هستند بکار می‌روند.

شیمی محاسباتی شامل روش‌های متفاوتی در دو گروه تقسیم‌بندی می‌شود - مکانیک مولکولی - مکانیک کوانتومی. یکی از عمومی‌ترین برنامه کامپیوتری محاسباتی شیمی کوانتومی سری گوسین است که بوسیله گروه جان پاپل در پیترزبورگ توسعه یافته است ۹. محاسبات م‌تواند بر روی سیستم‌های در حالت فاز گازی یا در محلول، و در حالت پایه یا تحریکی اتفاق افتد. گوسین یک گستره وسیعی از مدلهای تئوری تابع دانسیته بکار برده و انرژی‌ها، اجزای تجزیه‌ای و فرکانس‌های تجزیه‌ای درست برای تمامی مدلهای DFT را قابل محاسبه م‌شود. تمام احتمالات نزدیک شدن  $NO_3^-$  و تبدیل آن به فراورده کم‌خطر به نانوآکسیدگرافن توسط روش B3LYP بر پایه  $6-31+G^*$  شبیه‌سازی و بهینه‌شده. برای بررسی خواص ترمودینامیکی و سنتیک مراحل شیمیایی از محاسبات DFT استفاده شده است. انرژی و پیکربندی بهینه‌ی مولکول‌ها با پدیدهای شیمیایی رابطی مشخصی داشته و مقایسه دیگر بارهای اتمی مشابه و اربیتال‌های مرزی کمتر توسط نتایج کیفی مشخص م‌شود. اصولاً خواص کاتالیستی ترکیبات بطور کامل توسط ساختار الکترونی آنها تعیین م‌شود. بنابراین طراحی ساختار الکترونی بر اساس تغییر در ترکیب و ساختار فیزیکی دارای اهمیت است. شکل ۲ ساختار بهینه شده نانوآکسیدگرافن به همراه سطوح انرژی باند ظرفیت (HOMO)، UMO) و نیز سطح پتانسیل الکتروستاتیک را نشان م‌دهد.



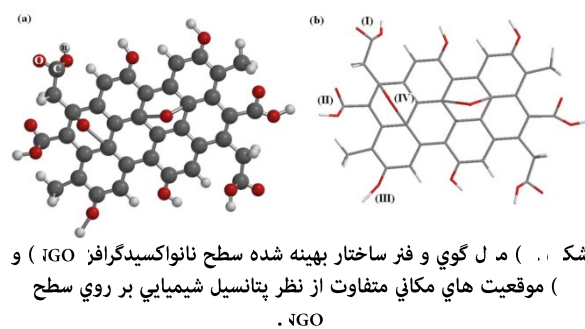
شکل ۲. مدل گوی و فنر نانو سطح اکسیدگرافن به همراه سطوح انرژی باند ظرفیت و هدایت ( سطح پتانسیل الکتروستاتیک n-oxo).

خواص ساختاری و ترمودینامیک محاسبه شده برای این برهمکنش یون‌های نیترات با نانو سطح اکسیدگرافن با استفاده از روش B3LYP/6-31+G\* عبارتند از: انرژی الکترونیکی ( $E_{el}$ )، انرژی ترمال ( $E_{th}$ )، ممان دو قطبی (DM)، انرژی نقطه صفر (ZPE)،

محصول اکسیداسیون گرافن، اکسیدگرافن (IO) است که ورقه-هایی از اکسیدگرافیت یا ایدگرافیت است.

اکسیدگرافن یکی از جذاب‌ترین نانومواد کربنی است که به دلیل داشتن نسبت بالای سطح به جرم و گروه‌های عاملی اپوکسی و هیدروکسیل بر روی صفحه، کربونیل و کربوکسیل بر روی لب‌ها به راحتی در آب پخش شده و از مؤثرترین مواد جاذب سطحی م‌باشد. عدم تولید لجن، هزینه‌های عمومی پایین، عدم نیاز به روش‌های پیش تصفیه خاص نظیر فیلتراسیون، هوادهی و غیره از جمله مزایای استفاده از این نانوجاذب در حذف یون نیترات است ۵. استفاده از اکسیدهای گرافن یک روش درجه است که عدم دانش در مورد فراورد های جانبی احتمالی واکنش، استفاده از آن را در مقیاس واقعی تا حدودی با محدودیت روبرو کرده است و نیاز به مطالعات تکمیلی بیشتری در این مورد است که م‌توان با استفاده از روش‌های محاسباتی شیمی کارایی و عملکرد این نانوجاذب در حذف یون نیترات در محیط آبی را تعیین کرد.

بر سطح نانوآکسیدگرافن مکاهای متفاوتی برای برهمکنش یون نیترات وجود دارد. این مکاهای از نظر نیروی الکتروستاتیک برای برهمکنش با یون‌های نیترات متفاوت عمل کرده که ابتدا ساختار نانوآکسیدگرافن و مولکول‌های نیترژن در محیط آبی توسط نرم-افزار گوسین با استفاده از روش محاسباتی B3LYP/6-31+G\* بهینه شده و سپس نزدیک شدن یون‌های نیترات به مکاهای فعال شیمیایی بر روی سطح نانوآکسیدگرافن (n-oxo) شبیه‌سازی و بررسی م‌گردد که فعالترین مکان برای تبدیل یون‌های نیترات به گازهای نیترژن و اکسیژن مورد ارزیابی محاسباتی قرار م‌گیرد.



شکل ۳. مدل گوی و فنر ساختار بهینه شده سطح نانوآکسیدگرافن (n-oxo) و موقعیت‌های مکانی متفاوت از نظر پتانسیل شیمیایی بر روی سطح n-oxo.

## روش محاسباتی

استفاده از نانوآکسیدگرافن (n-oxo) جهت شناسایی و در نهایت حذف و تبدیل این آلاینده به ترکیبات کم‌خطر یکی از اهداف فناوری نانو است که نانوآکسیدگرافن در استفاده طولانی مدت، نسبتاً کم هزینه هستند زیرا که آنها م‌توانند بدون از دست دادن ظرفیت جذب احیاء شده، استفاده شوند و نیز حسگرهای نانوآکسیدگرافن توان بالقوی برای پایش محیط زیست دارند و

داخلی گسترده و عاماً داشتن سطح خارجی هستند. سطح فعال گسترده، فعالیت جذبی، ساختار و مکان آن‌ها در سطح نانوذرات، عدم حضور مقاومت به انتشار به داخل نانو ساختار و انرژی پیوندی بالای سطح، فاکتورهای تعیین کننده قابلیت و کارایی نانوذرات است. شکل ۱ نمایی از ساختار نانو اکسید گرافن با گروه عاملی هیدروکسید، کربوکسیل و پرکسیه است که می‌تواند با گروه نیترات واکنش داده و موجب حذف آن در محیط گردد.

خواص ترمودینامیکی این بره کنش که در اثر مجاورت یون‌های نیترات در برابر نانوجاذب ایجاد شده در جدول ۱ نشان دهند. تمایل نانو اکسید گرافن به این آلاینده محیطی است که یون نیترات در برابر گروه کربوکسیل بر نانو سطح NGO موجب کاهش قطبیت نانو اکسید گرافن شده اما ممان دوقطبی در موقعیت مکانی هیدروکسی و پروکسی افزایش می‌یابد که موجب کاهش تقارن ساختاری نانو سطح شده است. در تمامی مکانه‌ها انرژی محاسبه شده برای گرمای تشکیل واکنش و انرژی آزاد گیبس منفی است. نزدیاً شدن یون‌های نیترات به گروه عاملی پروکسی در موقعیت مکانی (V) دارای انرژی گیبس و آنتالپی منفی تری نسبت به سایر موقعیت‌ها در جدول ۱ مشاهده می‌شود که این موقعیت مکانی یکی از احتمالات نزدیک شدن آلاینده برای تبادل الکترونی به-شمار می‌رود.

جدول ۱. پارامترهای ترمودینامیکی مجاورت یون نیترات در مکان‌های متفاوت نانو اکسید گرافن.

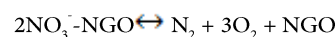
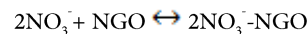
	NGO	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I
$E_{total}/kJ.mol^{-1}$	-2389.44	-275.67	-2661.35
Dipole Moment/D	6.75	2.22	5.23
ZPE/kJ.mol <sup>-1</sup>	1609.95	73.89	1669.56
$H^{\circ}/kJ.mol^{-1}$	-2388.79	-275.64	-2660.58
$G^{\circ}/kJ.mol^{-1}$	-2388.90	-275.67	-2661.24
$C_p/J.K^{-1}.mol^{-1}$	440.11	43.46	490.83
$S^{\circ}/J.K^{-1}.mol^{-1}$	867.46	268.77	948.84
	II	III	IV
$E_{total}/kJ.mol^{-1}$	-2660.57	-2660.81	-2664.99
Dipole Moment/D	6.09	7.81	7.84
ZPE/kJ.mol <sup>-1</sup>	1669.66	1669.47	1672.06
$H^{\circ}/kJ.mol^{-1}$	-2660.49	-2660.19	-2664.32
$G^{\circ}/kJ.mol^{-1}$	-2660.62	-2660.23	-2664.42
$C_p/J.K^{-1}.mol^{-1}$	490.93	490.91	490.15
$S^{\circ}/J.K^{-1}.mol^{-1}$	946.89	947.30	941.71

انرژی شکاف (E<sub>g</sub>) یک عامل مهم برای تعیین هدایت الکتریکی نانوسطوح است. اگر مقدار محاسبه شده برای مثال برای مجموع آنها کم باشد، حساسیت و هدایت سطح جذب قابل توجه خواهد بود و نانو ساختار را می‌توان به عنوان نانوجاذب نیرسانا در نظر گرفت. پارامترهای الکتریکی بر اساس روش محاسبه DOS محاسبه شده که عبارتند از: کاف انرژی E<sub>g</sub> (شکاف)، الکترون گاتیوتیه مثبت و منفی شیمیایی (پتانسیل شیمیایی) ۱،

گرمای تشکیل واکنش آنتالپی (ΔH<sup>o</sup>)، انرژی آزاد گیبس (ΔG<sup>o</sup>)، ظرفیت گرمایی (C<sub>p</sub>)، آنتروپی (S) و تقسیم (2) می‌باشد. جدول ۱ تمامی این پارامترهای یون نیترات و مکان‌های متفاوت NGO را بصورت مجزا در حلال آبی نشان می‌دهد. برای مقایسه کارایی این نانو جاذب در برهمکنش با یون نیترات، انرژی جذب (E<sub>b</sub>) آن با استفاده از معادله (۱) دست می‌آید:

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

که E<sub>X</sub> و E<sub>NGO</sub> انرژی ترمال یون نیترات و انرژی نانو اکسید گرافن به ترتیب می‌باشد و E<sub>X-NGO</sub> انرژی ترمال کمپلکس ایجاد شده بین یون‌های نیترات و نانو اکسید گرافن می‌باشد و در نهایت δ<sub>BSSE</sub> خطای پایه محاسباتی انتخاب شده است (Basis set superposition error). علاوه بر خصوصیات ترمودینامیکی، خواص الکتریکی و ساختاری جذب یون‌های نیترات بر نانوجاذب اکسید گرافن بررسی شد. که مهمترین پارامتر مورد بررسی، انرژی شکاف بین اربیتال‌ها؛ HOMO و LUMO می‌باشد که به آن E<sub>g</sub> می‌گویند هرچه مقدار آن کمتر باشد انتقال الکترون راحت‌تر صورت گرفته و رسانایی نانو اکسید گرافن افزایش می‌یابد و می‌تواند حساسیت بیشتری نسبت به یون نیترات نشان دهد. هنگامیکه یون نیترات به نانو اکسید گرافن نزدیک می‌شود یکی از مکانیسم‌های پیش نهادی به صورت زیر پیشنهاد می‌شود:



### بحث و نتیجه گیری

روش‌های مرسوم حذف نیترات از آب مانند استفاده از فلزات احیاء کننده، الکترو دیالیز، دینتریفیکاسیون و ... است که با محدودیت‌های متعددی مانند هزینه‌های عمومی بالا، هزینه‌های تولید انرژی، برجای ماندن لجن زیاد و ... نیاز به تجهیزات تصفیه خاص و اجراء، تعداد مراحل و بازده پائین مواجه هستند. کاهش نیترات در حضور کاتالیز می‌تواند قدرتمند میسر می‌شود. نانومواد با توجه به خواص سطحی خود خواص کاتالیستی چشمگیری دارند. در فرآیند کاهش نیترات، آمونیاک (NH<sub>3</sub>)، گاز نیتروژن (N<sub>2</sub>)، نیتريت (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) و آمونیوم (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) تشکیل می‌شوند. فرآورده حاصل از واکنش کاهش نیترات بر اساس نوع و اندازه نانوذرات مورد استفاده متغیر است. یکی دیگر از مکانیزم‌های رایج در حذف نیترات، تکنیک‌های بر پایه جذب است. در روش جذب، مولکول‌های نیترات از طریق جذب فیزیکی یا از طریق جذب بر اثر بره کنش شیمیایی به سطح متصل می‌شوند. نانومواد که خواص عالی جذب سطحی دارند دارای دو ویژگی اصلی؛ سطح



سختی شیمیایی ۱، نرمی شیمیایی ۲، الکترووستی ۵، نرمی کل S و انتقال بار مولکولها  $\Delta N_{MAX}$  است.

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (1)$$

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

$$\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2 \quad (3)$$

$$\sigma = 1 - \eta \quad (4)$$

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (5)$$

$$S = 1/2\eta \quad (6)$$

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

برای برهمکنش یوهای نیترات و نانوسطح اکسیدگرافن، پارامترهای الکترونی محاسبه شده در جدول ۲ نشان می‌دهند که با نزدیک شدن یون نیترات به موقعیت‌های مکانی متفاوت بر روی نانوسطح، داد‌های الکترونی سطح تغییر کرده، بطوریکه کاهش پتانسیل شیمیایی ( $\mu$ ) در موقعیت ۲ و ۳ دلیلی بر انتقال الکترون از NGO به یوهای نیترات صورت می‌گیرد در حالیکه در موقعیت مکانی ۴ افزایش پتانسیل شیمیایی، بیان انتقال الکترون از یوهای نیترات به سطح است. برای ارزیابی سختی و نرمی ساختارها که نشان‌دهنده مقدار پیوند بین مولکول است، سختی شیب‌یاب ( $\eta$ ) و نرمی شیب‌یاب ( $\sigma$ ) مطرح می‌شود. مولکول سخت یک شکاف HOMO-LUMO بزرگ دارد در حالی که یک مولکول نرم دارای شکاف HOMO-LUMO کوچک است؛ به این ترتیب، مراحل ۲ و ۳ دارای فاصله شکاف کم است که برهمکنش بین یوهای نیترات و نانوسطح در این موقعیت مکانی، دارای ساختار نرم است که می‌تواند به راحتی تراکم الکترون خود را تغییر دهند. الکتروفیل بودن ( $\omega$ ) اندازه‌گیری قدرت الکتروفیلی یک مولکول است. مقدار  $\omega$  در موقعیت مکانی ۴ نسبت به سایر موقعیت‌ها افزایش می‌یابد و الکتروفیلی بالاتر را نشان می‌دهد. بنابراین، نانوسطح بیان شده یک اسید لوئیس قوی در این موقعیت‌های مکانی است. استحکام کلی، وضعیت تعادلی یک سیستم الکترونیکی در دما؛  $T$  است که توسط تغییر ناگهانی در خواص ترمودینامیکی تعریف می‌شود. زمانی اتفاق می‌افتد که یوهای نیترات واجد جذب شود. علاوه بر این، مقدار انتقال بار را می‌توان با حداکثر مقدار بار الکترونیکی ( $\Delta N_{MAX}$ ) محاسبه کرد. که  $\Delta N_{MAX} \leq 0$  در چهار موقعیت مکانی نشان می‌دهد: نانوسطح اکسیدگرافن به عنوان یک دهننده الکترون عمل می‌کند.

جدول ۲. پارامترهای الکترونی محاسبه شده برای نزدیک شدن یون نیترات به مکان‌های متفاوت بر نانو اسایدگرافن (NGO).

	NGO	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I	II	III	IV
E <sub>HOMO</sub> /eV	-1.53	-8.56	-1.48	-1.45	-1.55	-1.74
E <sub>LUMO</sub> /eV	4.32	4.88	3.26	3.17	3.08	4.18
E <sub>g</sub> /eV	5.85	13.44	4.74	4.62	4.63	5.92
$\mu$ /eV	1.40	-1.80	0.89	0.86	0.77	1.22
$\eta$ /eV	2.93	6.72	2.37	2.31	2.32	2.96
$\sigma$ /eV	-1.9	-5.7	-1.37	-1.3	-1.32	-1.96
$\omega$ /eV	0.33	0.25	0.17	0.16	0.13	0.25
S/eV	0.17	0.07	0.21	0.22	0.22	0.17
$\Delta N_{MAX}$ /eV	-0.50	0.27	-0.38	-0.40	-0.33	-0.41

در نانوسطح NGO، واکنش بین واکنش‌گرهای جذب شده در سطح انجام می‌شود. چرخه‌ی عملیات جذب شامل پنج مرحله‌ی پی در پی است که در هر مرحله می‌تواند تأثیر کم و بیش مهمی بر سرعت کلی تبدیل بگذارد، این مراحل عبارتند از:

- i. نفوذ واکنش‌گرها، کاتالیست
- ii. جذب سطحی واکنش‌گرها، کاتالیست
- iii. بره واکنش سطحی واکنش‌گرهای جذب شده
- iv. دفع فرآورده واکنش از سطح کاتالیست
- v. نفوذ فرآورده واکنش (پس از ترک سطح) به محیط پیرامون کاتالیست

مراحل i و v مربوط به فرایندهای فیزیکی انتقال جرم به طرف سطح است، مراحل ii و iii مربوط به پدیده‌های شیمیایی است که مجموعاً آنها تشکیل دهنده تبدیل شیمیایی به مفهوم حقیقی آن است. در فعالیت نانوسطح آنچه که اهمیت دارد سطح تماس است نه جرم نانوذره بکار رفته بنابراین فعالیت ذاتی بالا و سطح مخصوص زیاد، کافی نیست. علاوه بر آن به دلیل واکنش-گرها می‌توانند سریعاً به سطح فعال برسند و فرآورده نیز بتوانند سریع از آن دور شوند تا این سطح، که واکنش بر روی آن انجام می‌شود، به طور مداوم تغذیه شود و با حداکثر ظرفیت مورد استفاده قرار گیرد. جایابی مولکول‌ها از فاز سیال به طرف سطح نانوجاذب از قوانین نفوذ (قانون فیک) پیروی می‌کند. نفوذ، فرایندی فیزیکی است که منجر به تساوی غلظت‌ها می‌شود. از آنجا که مولکول‌های واکنش‌گر در سطح کاتالیست سریعتر ناپدید می‌شوند غلظت آنها در این محل کمترین مقدار خواهد بود. بنابراین یک جریان نفوذی به طرف سطح برقرار می‌شود و قانون فیک امکان محاسبه جریان مولکول‌های واکنش‌گر را می‌دهد (یعنی تعداد مولکول‌های واکنش‌گری که در یک ثانیه به یک سانتیمتر مربع از سطح فعال می‌رسند).

نانوسطح اکسیدگرافن توسط یک لایه ساکن از مولکول‌ها (واکنش‌گرها، فرآورده و حلال) احاطه شده است که واکنش‌گر برای رسیدن به سطح آن، باید از آن عبور کنند. این لایه ساکن یا (فیلم حدی) در برابر مولکول‌های واکنش‌گر ایجاد مقاومت کرده و باعث کاهش غلظت می‌شود که این کاهش غلظت نیروی محرکه فرایند نفوذ است. به موجب قانون فیک، جریان واکنش‌گر از میان این لایه متناسب با تفاضل غلظت محیط و غلظت در مجاورت سطح است.

واکنش‌گرهایی که به نزدیکی سطح می‌شوند به طریق شیمیایی جذب سطح می‌گردند، یعنی با سطح نانوجاذب برای ایجاد ترکیبات شیمیایی جدید و فعال‌تر واکنش می‌دهند. این ترکیبات جذب شده، طبق مکانیزمی که از لحاظ انرژی مساعدتر از مکانیزم مربوط به حالت فعال سازی سادی حرارتی است، بین خود واکنش می‌دهند.

فرآیند جذب سطحی، فرایند پیچیده‌ای است که به طور کلی در دو مرحله، جذب سطح فیزیکی و جذب سطح شیمیایی، رخ می‌-

<sup>1</sup> Fick



تبدیل یو های نیترا ت به د؛ اکسیدنیترژن است که بیشترین تغییرات ساختاری در این حالت مشاهده شده است. بطوریکه ممان دوقطبی در این ساختار بیشترین تغییرات را نشان م دهد. گرمای تشکیل واکنش (آنتالپی) و انرژی آزادگیس محاسبه شده برای این واکنش ها منفی است که خودبخودی واکنش و گرمازا بودن مراحل تبدیل را نشان م دهد. مثبت بودن آنتروپی در تمامی مراحل دلیلی بر پیشرفت واکنش به سمت محصول و برگشت ناپذیر بودن واکنش ها را بیان م کند. جدول پارامترهای ساختاری برهمکنش یون نیترا ت در مکان پروکسی به ترکیبات دیگر را مطابق شکل ۳ نشان م دهد که تغییرات انرژی شکاف باند هدایت و ظرفیت در مراحل تبدیل یون نیترا ت به نیترژن و اکسیژن متفاوت است که دلیلی بر تغییرات الکترونی در مراحل تبدیل به شمار م رود. استحکام کلی، وضعیت تعادلی یک سیستم الکترونیکی در دما؛  $T$  است که توسط تغییر ناگهانی در خواص ترمودینامیکی تعریف م شود.

جدو ۳. پارامترهای ترمودینامیکی تبدیل یون نیترا ت به گاز اکسیژن و نیترژن بر روی گروه عاملی پروکسی در نانو اکسیدگرافن.

	A	B	C
$E_{total}/kJ.mol^{-1}$	-2940.60	-2939.95	-3087.60
Dipole Moment/D	9.8	15.18	6.75
$ZPE/kJ.mol^{-1}$	1729.21	1769.42	1738.28
$H^{\circ}/kJ.mol^{-1}$	-2939.90	-2939.23	-3086.89
$G^{\circ}/kJ.mol^{-1}$	-2940.01	-2939.34	-3087.01
$C_p/J.K^{-1}.mol^{-1}$	541.63	524.70	558.54
$S^{\circ}/J.K^{-1}.mol^{-1}$	1022.88	987.10	1039.86

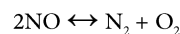
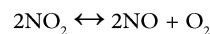
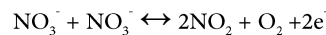
  

	D	E
$E_{total}/kJ.mol^{-1}$	-2791.51	-2644.15
Dipole Moment/D	6.17	7.45
$ZPE/kJ.mol^{-1}$	1639.06	1631.65
$H^{\circ}/kJ.mol^{-1}$	-2790.84	-2643.49
$G^{\circ}/kJ.mol^{-1}$	-2790.95	-2643.60
$C_p/J.K^{-1}.mol^{-1}$	508.83	486.93
$S^{\circ}/J.K^{-1}.mol^{-1}$	980.36	935.07

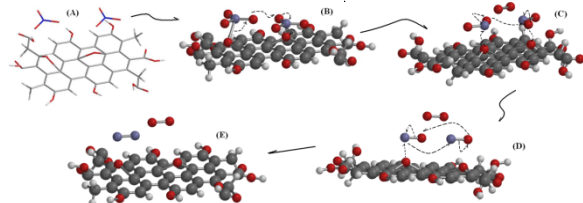
زمانی اتفاق م افتد که فراورده تولید شده واجذب شود. علاوه بر این، مقدار انتقال بار را م توان با حداکثر مقدار بار الکترونیکی ( $\Delta N_{MAX}$ ) محاسبه کرد که  $\Delta N_{MAX} \leq 0$  دلیلی بر دهندهگی الکترون ا نانوسطح اکسیدگرافن در تمامی مراحل تبدیل است.

دهد. ابتدا واکنش گر متحمل جذب سطحی فیزیکی م شود، که در آن، نیروهای مؤثر برای جذب مولکوا ها به سطح از نوع نیروهای واندروالس است. گرمای جذب شده خیلی ضعیف و برگشت پذیری کامل از خصوصیات جذب سطحی فیزیکی است، مطابق جدول ۱ گرمای تشکیل اکنش در مرحله نفوذ یو های نیترا ت به موقعیت های متفاوت نانو اکسیدگرافن ضعیف بوده که نشان دهنده جذب فیزیکی است، به عبارت دیگر، به سادگی و با حرارت دادن یا کاهش فشار، مولکوا های جذب شده بلافاصله آزاد م شوند. جذب سطحی فیزیکی دارای ویژگی خاصی نیست. فقط کاهش ق ل ملاحظ ی انرژی فعا سازی سطحی شیمیایی که به دنبال آن م آید. در عوض جذب سطحی شیمیایی دارای تمام خصوصیات یک واکنش شیمیایی حقیقی است. در این نوع جذب پیوندهای کووالان (یا الکترو والان)، از همان نوعی که ات ها را در یک مولکول به هم م پیوندند، بین سطح جامد و مولکول جذب سطحی شده تشکیل م شود.

برای حذف یون نیترا ت و کاهش آن به گاز اکسیژن و نیترژن بر روی نانو اکسیدگرافن بنا به داد های حاصله، در موقعیت مکانی ( I و ) که گروه کربوکسیل قرار دارد با نزدیک شدن یون نیترا ت مقدار پتانسیل شیمیایی ( I ) کاهش یافته که نشان دهند ی تبادل الکترونی از نانو اکسیدگرافن به یون نیترا ت است که در سایر موقعیت های مکانی نیز رخ م دهد و با توجه به داده های ترمودینامیکی احتمال نزدیک شده یو های نیترا ت به گروه عاملی پروکسی (موقعیت مکانی ) بیشتر از سایر موقعیت ه است که م توان روابط زیر را برای برهمکنش شیمیایی یو های نیترا ت بر سطح در نظر گرفت:



همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در محیط آبی یون های نیترا ت به گروه پروکسی بر روی نانوسطح NGO نزدیک شده و پس از تبادل الکترون این آنها در مرحله اول به مولکول دی- اکسیدنیترژن و اکسیژن بدیل شده، سپس مولکوا های دی- اکسیدنیترژن نزدیک گروه عاملی پروکسی شده و در این مرحله پس از تبادل الکترون به منوکسیدکربن و سپس به مولکوا های اکسیژن و نیترژن تبدیل م گردد:



شکل ۳. مراحل تبدیل یون نیترا ت به گاز اکسیژن و نیترژن بر روی گروه عاملی پروکسی در نانوسطح اکسیدگرافن.

مراحل تبدیل یون نیترا ت بر سطح نانو اکسیدگرافن مطابق مراحل بیان شده در شکل ۳ محاسبه ش. پارامترهای ترمودینامیکی این واکنش ها در جدول ۳ قابل رویت است که ساختار B حدواسط

الکتريکي آن محاسبه شد. نتايج خودبخودي وگرمازا بودن فرايند تبديل پس از نفوذ آلاینده بر سطح را نشان م دهد.

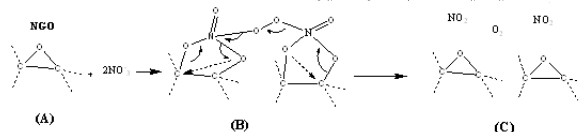
#### منابع

- [1] K. Govindan, M. Noel, R. Mohan, Journal of Water Process Engineering, 6, 58-63, (2015).
- [2] R. Biddau, R. Cidu, G. Ghiglieri, S.D. Pelo, A. Carletti, D. Pittalis, Italian Journal of Geosciences, 136(1), 113-124, (2017).
- [3] H. Song, Y. Zhou, A. Li, S. Mueller, Desalination, 296, 53-60, (2012).
- [4] A.M. Bergquist, J.K. Choe, T.J. Strathmann, C.J. Werth, Water Research, 96, 177-187, (2016).
- [5] M. Morghi, F. Abidar, A. Soudani, M. Zerbet, M. Chiban, H. Kabli and F. Sinan, Int. J. Res. Environ. Stud, 2, 8-20, (2015).
- [6] I. Fux, L. Birnhack, S.C.N. Tang, O. Lahav, Chem. Engineering 1(1), 2-19, (2017).
- [7] Y.C. Lee, E.J. Kim, H.J. Shin, M. Choi, J.W. Yang, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18(3), 871-875, (2012).
- [8] F. Fallahi, B. Ayati, H. Ganjoudost, Journal of Water and Wastewater, 23(1), 57-65, (2012).
- [9] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Chemical Engineering Journal, 168, 493-504, (2011).
- [10] K. Seifpanahi Shabani and A. Vaezian, Journal of Mining & Environment, 8(3), 447-453, (2017).
- [11] A. Battas, A. El Gaidoumi, A. Ksakas, and A. Kherbeche, The Scientific World Journal, 2019, Article ID 9529618, 10 pages, (2019).
- [12] S.T. Ramesh, N. Rameshbabu, R. Gandhimathi, M. Srikanth Kumar, P.V. Nidheesh, Applied Water Science, 3(1), 105-113, (2013).
- [13] R. Katal, M.V. Sefti, M. Jafari, A. H. S. Dehaghani, S.M. Sharifian, M.A. Ghayyem, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18(1), 230-236, (2012).
- [14] E. Eroglu, W. Zang, P.K. Eggers, X. Chen, R.A. Boulos, M.H. Wahid, S.M. Smith, C.L. Raston, Chemical Communications, 49, 8172-8174, (2013).
- [15] A. Eslami, A.R. Yazdabakhsh, H. Daraee, F.S. Karimi, Journal of Water and Wastewater, 26 (1), 19-26, (2015).
- [16] G.Z. Kyzas, E.A. Deliyanni, K.A. Matis, Chem. Phys. Chem. 11(10), 2131-2139, (2010).
- [17] Z.P. Smith, B.D. Freeman, Angewandte chemie, 53(39), 10286-10288, (2014).
- [18] S. Yang, C. Chen, Y. Chen, J. Li, D. Wang, X. Wang, W. Hu. Chem. Plus. Chem, 80(3), 480-484, (2015).
- [19] M. Oftadeh, M. Gholamian, H.H. Abdallah, International Nano Letters, 3(7), 1-8, (2013).
- [20] A.D. Becke, J. Chem. Phys, 107, 8554-8560, (1997).
- [21] A.D. Becke, J. Chem. Phys, 98, 5648-5652, (1993).
- [22] L. Mahdavian, Sensor Lett, 14(3), 280-284, (2016).

دول پارامترهاي الكتريکي محاسبه شد ي تبديل يون نيترات به گاز اکسيژن و نيتروژن بر روي گروه عملي پروکسي در نانواکسيدگرافن (NGO).

	A	B	C	D	E
$E_{HOMO}/eV$	-1.45	-1.88	-1.91	-1.99	-1.54
$E_{LUMO}/eV$	3.01	3.76	2.79	3.04	3.32
$E_g/eV$	4.46	5.64	4.70	5.03	4.86
$\mu/eV$	0.78	0.94	0.44	0.52	0.89
$\eta/eV$	2.23	2.82	2.35	2.52	2.43
$\sigma/eV$	-1.20	-1.82	-1.35	-1.52	-1.43
$\omega/eV$	0.14	0.16	0.04	0.06	0.16
$S/eV$	0.22	0.18	0.21	0.20	0.21
$\Delta N_{MAX}/eV$	-0.35	-0.33	-0.19	-0.21	-0.37

تغييرات پارامترهاي الكتروني جدول ۴ نشان م دهد گروه عملي پروکسي چسبيده به سطح مهمترين عامل موثر بر مقدار رسانايي در نانوسطح گرافن اکسايده است در حالي که گروه هاي (هيدروکسي و کربوکسيل) متصل به لب ها تأثير کمتری از -ود نشان م دهد. بنا بر اين اين مکا ها بر روي سطح مکان مناسب جهت برهمکنش شيميائي يون نيترات و تبديل آن به اکسيژن و نيتروژن ب شمار م رود. که مکانيسم تبادل الكتروني آن براي تبديل به د اکسيديتروژن به قرار زير است:



#### نتيجه گيري

نانوسطح اکسيديگرافن داراي گروه - ملي هاي متفاوتي از جمله گروه هيبريدي  $sp^2$ ، هيدروکسي، کربوکسي و پروکسي است که گروه کربوکسي و هيدروکسي بر کناره هاي نانوسطح NGO قرار گرفته و گروه پروکسي بر سطح گسترش يافته است. با استفاده از روش DFT بر پايه محاسبا  $B3LYP/6-31+G^*$  مکا هاي فعال شيميائي جهت نز يك شده يون نيترات در محيط آبي بررسي شد که از نظر ساختار الكتروني، ترموديناميکي و الكتريکي گروه پروکسي براي جذب شيميائي يو هاي نيترات تمايل بيشتري نشان م دهد. رسانايي نانوسطح اکسيديگرافن با ارزيابي شکاف مابين سطح انرژی باند ظرفيت و هدايت بررسي شد که کمترین شکاف دليلي بر تبادل بالاي الكتروني ست و برای ارزيابی سختی و نرمی ساختارها که نشا دهند ي مقدار پيوند بين مولکولي است توسط سختی شيميائي ( $\eta$ ) و نرمی شيميائي ( $\sigma$ ) مطرح م شود. ملکول سخت يك شکاف HOMO-LUMO بزرگ دارد در حالي که يك مولکول نرم دارا ش اف HOMO-LUMO کوچک است؛ به اين ترتيب، موقعيت مکاني ( $\nu$ ) گروه عملي پروکسي، سخت تر از ساير موقعيت ها است که م توانند به راحتی تراکم الكتون خود را تغيير داده و پس از جذب يو هاي نيترات آن را به مولکوا هاي اکسيژن و نيتروژن تبديل کند. بنا بر اين، نانوجاذب ب ن شده داراي گروه عملي اسيدتي و بازي قوی است. مراحل تبديل بر گروه عملي پروکسي شبیه سازي و تمامی پارامترهاي ترموديناميک و

