

مطالعه DFT جذب آمونیوم از محیط پساب توسط جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت

مهناز شیخی^{۱*}، حسین نورمحمدی^۲، علیرضا قلیپور^۳

1 و * - دانشجوی دکتری، شیمی فیزیک، شیمی فیزیک، شیمی و لرستان، (sheikhi.m@fc.lu.ac.ir)

2- دکتری، مهندسی معدن، پژوهشکده عناصر معدنی راهبردی و سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران،

(ghnmpme@gmail.com)

3- دکتری، شیمی فیزیک، شیمی فیزیک، شیمی و لرستان، (gholipour.a@lu.ac.ir)

واژگان کلیدی: آمونیوم، زئولیت، کلینوپتیلولیت، جذب.

1- مقدمه

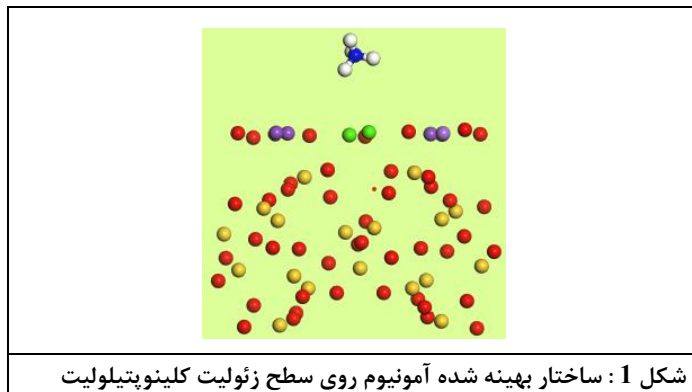
وجود بیش از حد نیتروژن در محیط باعث ایجاد انحرافات جدی در چرخه‌ی مواد مغذی طبیعی بین موجودات زنده، خاک، آب و جو شده است. نیتروژن به شکل آمونیوم می‌تواند در آب‌های زیرزمینی و آب آشامیدنی قرار گیرد. روش‌های مختلفی برای حذف نیتروژن آمونیاکی از آب‌ها توسعه یافته است [1]. زئولیت‌های طبیعی به طور گسترده‌ای برای حذف کاتیون‌هایی مانند آمونیوم در آب به کار می‌روند [2]. زئولیت کلینوپتیلولیت پرمصرف‌ترین جاذب برای تصفیه‌ی آب است [3].

2- روش

مطالعات نشان داده‌اند که DFT یکی از محبوب‌ترین روش‌ها برای بررسی ساختار الکترونیکی جامدات است. ساختار آمونیوم از وب سایت PubChem بازیابی شده است. این مولکول در نرم‌افزار Biovia Materials Studio 2020 (MS) بارگذاری شد. ما ساختار هندسی آمونیوم را با استفاده از روش B3LYP با استفاده از یک مجموعه پایه عددی دوگانه (DND) از ماژول DMol3 بهینه‌سازی کردیم. مدل جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت از پایگاه داده IZA گرفته شد. با استفاده از ماژول DMol3 روش GGA عملکردی چگالی (PBE) بهینه و سطح 101 به عنوان لایه از کلینوپتیلولیت انتخاب شد. بهینه‌سازی هندسی برای زئولیت کلینوپتیلولیت در فضای کایرو با $3 \times 3 \times 1$ k-point: در محیط حلال آب (COSMO) انجام شد شکل 1. علاوه بر این، جذب آمونیوم در چارچوب این سطح زئولیت با روش GGA و تابع چگالی PBE مورد مطالعه قرار گرفت. پس از بهینه‌سازی جذب آمونیوم در کلینوپتیلولیت، انرژی جذب کل با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$E_{abs} = E_{total} - (E_{zeo} + E_{ammonium}) \quad (1)$$

که در آن E_{abs} از اختلاف انرژی کل و مجموع انرژی آمونیوم ($E_{ammonium}$) و انرژی زئولیت (E_{zeo}) به دست می‌آید.



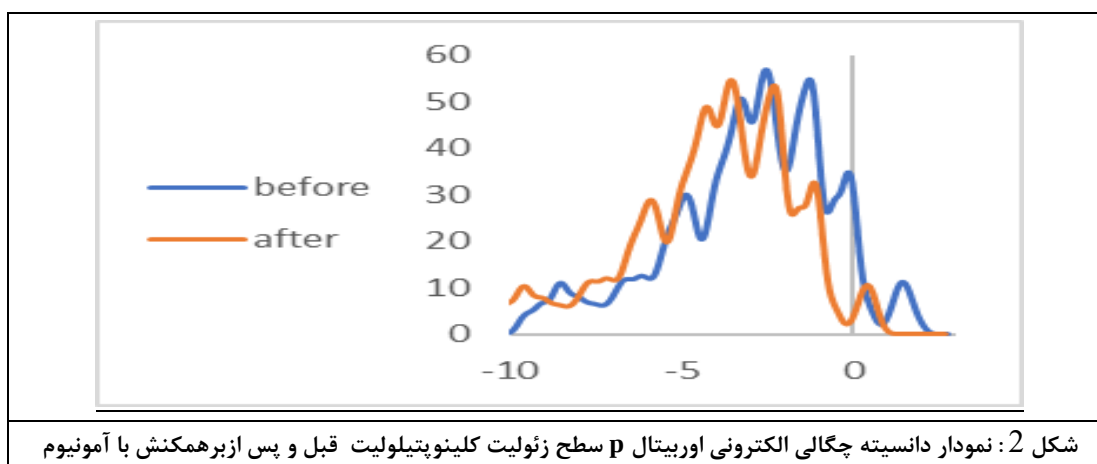
3- بحث

مقدار Eab بر اساس داده‌های به دست آمده از محاسبات و با جایگزینی آنها در معادله 1، 125.049 کیلوژول بر مول به دست آمد. بررسی بارهای جزئی اتم‌های اکسیژن، کلسیم و سدیم مربوطه قبل از برهم‌کنش سطحی ژئولیت با آمونیوم نشان داد که مقدار بار مثبت و منفی این اتم‌ها به علت برهم‌کنش آمونیوم و سطح تغییر پیدا کرده است جدول 1. انرژی شکاف (Eg) برای تعیین خواص انتقال الکتریکی مولکولی است که خواص این کمپلکس طبق رابطه (2) مورد بررسی قرار گرفت.

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

بر اساس رابطه (2)، انرژی گپ کمپلکس 0.0045 الکترون ولت به دست آمد. بررسی نمودار دانسیته چگالی الکترونی در نزدیکی تراز فرمی، تغییرات اوربیتال p قبل و پس از برهم‌کنش با آمونیوم را به خوبی نشان می‌دهد. شکل 2

جدول 1: مقایسه مقدار بارهای جزئی سطح ژئولیت کلینوپتیلولیت در موقعیت‌های متفاوت		
عنوان	پس از برهم‌کنش با آمونیوم	پس از حذف آمونیوم از سطح
اکسیژن شماره 5	-0.467	-0.391
کلسیم شماره 3	0.728	0.771
سدیم شماره 2	0.334	0.371



شکل 2: نمودار دانسیته چگالی الکترونی اوربیتال p سطح ژئولیت کلینوپتیلولیت قبل و پس از برهم‌کنش با آمونیوم

4- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر میزان جذب آمونیوم توسط ژئولیت کلینوپتیلولیت با استفاده از روش DFT اندازه‌گیری شد. بررسی بارهای جزئی اتم‌های ژئولیت نامبرده نشان داد که به دلیل انتقال بار که از آمونیوم به سطح ژئولیت صورت گرفته نشان از برهم‌کنش یون آمونیوم با ژئولیت کلینوپتیلولیت و متعاقباً جذب آن روی سطح ژئولیت مذکور می‌باشد. همچنین محاسبه مقدار انرژی گپ، نمایانگر آن است که این ژئولیت جاذب موثری برای جذب آمونیوم از محیط پساب‌ها می‌باشد. تغییرات اوربیتال‌های p در نمودار دانسیته چگالی الکترونی سطح این ژئولیت صحت این نتیجه‌گیری‌ها را تقویت می‌نماید.

منابع و مراجع

- [1] Rožić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Kurajica, S., Vančina, V., & Hodžić, E. (2000). Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research*, 34(14), 3675-3681.
- [2] Tao, Q., Hu, M., Ma, X., Xiang, M., Zhang, T. C., Li, C., ... & Liang, Y. (2015). Simultaneous removal of ammonium and nitrate by HDTMA-modified zeolite. *Water Science and Technology*, 72(11), 1931-1939.
- [3] Ming, D. W., & Boettinger, J. L. (2001). Zeolites in soil environments. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 323-345.