

تأثیر ارتعاشات التراسونیک، تابش‌های مایکروویو و دمای کلسیناسیون در سنتز پیلارد نانوبنتونیت جانما شده با مخلوط اکسید فلزی از پلی‌اکسوکاتیون آلومینیوم و آهن

شیما برکان^۱، والچ آقازاده^{۱*}

*- دانشکده مهندسی معدن، گروه فرآوری مواد معدنی - دانشگاه صنعتی سهند - تبریز - ایران

ایمیل نویسنده مسئول: V.aghazadeh@sut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۲۴

چکیده

در این پژوهش سعی شد با اصلاح خواص ساختاری نانو بنتونیت به صورت پیلارد شده، به ترکیبی متخلخل و متشکل از پلی‌اکسوکاتیون‌های آهن و آلومینیوم در فاصله‌ی بنیادی نانو بنتونیت دست یابیم. در همین راستا، جهت افزایش تعداد پیلارها، بهبود خواص جذبی و یا کاتالیستی، کاهش میزان مصرف آب و زمان سنتز این جاذب، از ارتعاشات اولتراسونیک و تابش‌های مایکروویو استفاده شد، که در مقایسه با نمونه‌ی بنتونیت اولیه به خواص بهبود یافته‌تری دست یافتیم. در این پژوهش، تأثیر هر دو تکنولوژی اولتراسونیک و مایکروویو در هر یک از مراحل هسته زائی و جانمایی برای اولین بار بررسی شده است. در مرحله‌ی کلسیناسیون، از تأثیر ۴ دمای مختلف 300°C ، 500°C و 700°C در جهت ایجاد پیلارهای محکم از مخلوط اکسید فلزی $\text{Fe}_x\text{Al}_{13-x}$ استفاده شد. نتایج هر یک آنالیزهای UV-Vis، FTIR، XRD، N_2 adsorption-desorption و FESEM-EDS حضور پلی‌اکسوکاتیون‌های آلومینیوم و آهن در نتیجه افزایش d_{001} ، افزایش حجم انواع تخلخل‌ها، افزایش ۶ برابری سطح مخصوص و افزایش درصد وزنی هر یک از عناصر Al و Fe را نشان داد. نتایج حاصل از بررسی دمای کلسیناسیون حاکی از پایداری حرارتی بالای نمونه‌های پیلارد شده تا دمای 700°C بوده است، اما با افزایش دما تا 900°C آسیب ساختاری به رس محتمل بوده است.

کلمات کلیدی:

"پیلارد نانو بنتونیت"، "پلی‌اکسوکاتیون"، "کلسیناسیون"، "اولتراسونیک"، "مایکروویو"

The Effect of Ultrasonic Waves, Microwave Irradiation and Calcination Temperature in the Synthesis of Intercalated Nano-Bentonite by Al, Fe Polyoxocations

Shima Barakan¹, Valeh Aghazadeh^{1,*}

¹ Department of Mineral Processing, Faculty of Mining Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

*Email Address: V.aghazadeh@sut.ac.ir

Abstract

In this research, the structural modification of nano bentonite carried out to create a porous clay intercalated by Al, Fe-polyoxocations into basal spacing of bentonite layers. In this way, to increase pillars and to improve the adsorption and catalytic properties of pillared samples, the effect of ultrasonic waves and microwave irradiation in both aging and intercalation steps was investigated for a first time. The incorporation of ultrasonic and microwave techniques significantly reduced the synthetic time and water consuming. In this research the effect of calcination temperature for the formation of stable pillars from $\text{Fe}_x\text{Al}_{13-x}$ oxides was also evaluated at 300°C ، 500°C ، 700°C and 900°C . The obtained results of UV-Vis، FTIR، XRD، N_2 adsorption-desorption showed the increase of d_{001} ، the increase of micro and mesopore volume، and the increase of Al and Fe content in pillared samples due to formation of polyoxocations in the interlayer space of bentonite. The obtained results from calcination effect illustrated the high stability of pillared samples until 700°C ، and increased the destruction effect on clay structure at 900°C .

Keywords:

"Pillared nano-bentonite"، "polyoxocation"، "Calcination"، "Ultrasonic"، "Microwave"

۱- مقدمه

با توجه به اهمیت کانی‌های رسی به عنوان یک جاذب مؤثر، کم هزینه و با دسترسی بالا، بهبود خواص جذبی، این کانی‌ها را به موضوعات کاربردی در تحقیقات تبدیل می‌کند و تمایل به سمت تجاری سازی این محصول را بیشتر خواهد کرد. از آنجایی که کانی‌های رسی دارای تخلخل‌های دائمی نیستند، اصلاح آنها به منظور بهبود خواصشان بسیار کاربردی است. بنابراین از مجموعه‌ی روش‌های مختلفی جهت بهبود خواص جذبی و فیزیکی-شیمیایی کانی‌های رسی استفاده می‌گردد. به طور کلی رس‌ها را می‌توان به عنوان سیلیکات‌های آلومینیم آبدار شناخت که در برخی از آنها آهن و منیزیم جایگزین آلومینیم شده و در برخی عناصر قلیایی و قلیایی خاکی جایگزین شده است (Pauling 1930; Sterling and W 1930).

اولین تحقیقات در مورد پیلارد رس‌ها توسط Barrer and MacLeod (1955) صورت گرفت. آن‌ها از ترکیبات آلی مانند تتراآلکیل آمونیوم^۱ به منظور افزایش فاصله‌ی بین لایه‌ای و همچنین افزایش میزان تخلخل استفاده کردند و پیلارینگ و پیلارد برای اولین بار از کار Brindley and Sempels (1977) و Vaughan and Lussier (1980)، نشأت گرفت. آن‌ها دریافتند که گونه‌های اکسیدی فلزات غیر آلی با پایداری حرارتی بالا می‌توانند در فاصله بین لایه‌ای قرار گیرند، در نتیجه فرآیند پیلارینگ، یک ترکیب با پایداری حرارتی بالا و سطح مخصوصی بالاتر از ژئولیت‌ها، با هزینه کمتر و دسترسی بیشتر ایجاد کنند. سنتز پیلارد رس شامل چهار مرحله اصلی خالص سازی و اشیاع کانی رسی با کاتیون‌های Na^+ ، آمه سازی محلول پیلارینگ، واکنش تبادل بین کاتیون‌های بین لایه‌ای و پلی اکسی کاتیون‌های موجود در محلول پیلارینگ، کلسیناسیون همراه با تشکیل ترکیب پایدار از پیلارد رس است (Sarkar et al. 2019; Vicente, Gil, and Bergaya 2013; Vicente and Lambert 2003).

در سال‌های اخیر اکثر پژوهش‌های انجام شده به دنبال کاهش هزینه‌ها در زمان سنتز هستند تا این مواد را در مقیاس صنعتی وارد کنند و از جمله کاربردهای آنها در فرآیندهای کاتالیستی، اکسیداسیون پیشرفته و یا در تکنولوژی تصفیه پساب‌های مقاوم استفاده کنند. استفاده از مواد شیمیایی سبز و مهندسی سبز در طراحی محصولات شیمیایی فرآیندهایی است، که باعث کاهش و یا حذف مواد خطرناک از همه منابع و به حداقل رساندن

هزینه‌ها می‌شود (Molina et al. 2011). از این رو پیشرفت در هر دو بخش تولید ترکیبات بی خط و استفاده از آنها در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

در روش‌های سنتز مرسوم معمولاً از یک فلز مانند آلومینیوم در فرآیند پیلارینگ استفاده کرده‌اند (Karamanis et al. 1997; Manohar, Noeline, and Anirudhan 2006a; Matthes, Madsen, and Kahr 1999; Karamanis and Assimakopoulos 2007; Mishra and Mahato 2016; Panasyugin et al. 2003; Manohar, Noeline, and Anirudhan 2006b; Yan et al. 2008; Bhattacharyya and Gupta 2008; Humelnicu, Ignat, and Suche 2015). این در حالی است که بنابر تحقیقات انجام شده استفاده از سایر اکسیدهای فلزی می‌تواند افزایش حجم تخلخل‌ها، سطح مخصوص، پایداری حرارتی و اسیدیته را نسبت به نمونه تک فلزی در پیلارد افزایش دهد (Zhou et al. 2010; Yan et al. 2010). الایا^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ (Olaya, Moreno, and Molina 2009)، بر روی سنتز Al - پیلارد رس با بررسی تشعشعات مایکروویو مطالعه کردند. در این پژوهش، تابش‌های مایکروویو موجب کاهش زمان سنتز و مقدار آب مصرفی نسبت به روش‌های مرسوم شد. تمول^۳ در سال ۲۰۱۱ (Tomul 2011)، بر روی تأثیر التراسوند در خواص بافتی و ساختاری پیلارد رس بنتونیت مطالعه کرد. نتایج نشان داد که اولتراسونیک به طور واضح موجب کاهش زمان آماده سازی در سنتز پیلارد رس‌ها، بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی شد. کاگلار^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ (Caglar et al. 2015)، از روش مرسوم جهت تهیه پیلارد رس‌های پلی اکسوکاتیون‌های آلومینیوم و آهن در ساختار بنتونیت استفاده کردند و با استفاده از دستگاه آنالیز XRD، FTIR و تکنیک اندازه‌گیری سطح مخصوص مثل آنالیزهای سطحی و آنالیزهای حرارتی به بررسی خواص آنها پرداختند. نتایج آنالیز XRD نشان داد که فاصله‌ی بنیادی d_{001} افزایش است. فراگیری پیلارها در ساختار رس میزان پایداری حرارتی و سطح مخصوص را افزایش داد و یک میکروپورس جدید در نتیجه‌ی فرآیند پیلارینگ ایجاد کرد. ساسی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ (Sassi et al. 2018)، از تشعشعات مایکروویو در سنتز پیلارد رس در هر دو مرحله‌ی هسته زائی اولیه و جانمایی استفاده کردند که کاهش زمان سنتز را به همراه داشته است. فعل و انفعالات محکم

² Olaya³ Tomul⁴ Caglar et al¹ Tetraalkylammonium

شرکت مرک آلمان) با غلظت ۰/۲ مولار تحت همزدن شدید با نسبت $Al/Fe=9$ و نسبت $OH/(Al+Fe)=2/2$ ، در دمای $60^{\circ}C$ و زمان ۳ h استفاده شد. در این پژوهش جهت انجام هسته سازی اولیه و مرحله‌ی جانمایی از روش مرسوم برای نمونه‌ی PILB1 استفاده شده است. اثر اولتراسونیک U (۴۴ دقیقه با توان ۴۰۰ وات) یا میکروویو M (۱۵ دقیقه با توان ۱۶۰ وات) و اثر همزمان استفاده از هر دو تکنولوژی U+M (اولتراسونیک (برای مدت ۲۲ min با قدرت ۴۰۰ W) و میکروویو (برای مدت ۷ min و قدرت ۱۶۰ W) نیز از دیگر روش‌های استفاده شده در سنتز پیلارد رس‌ها برای نمونه‌های PILB2 تا PILB4 بوده است. همچنین برای نمونه‌های PILB5 تا PILB8 در محدوده‌ی کلسیناسیون، از ۴ دمای مختلف $300^{\circ}C$ ، $500^{\circ}C$ ، $700^{\circ}C$ و $900^{\circ}C$ جهت ایجاد پیلارهای اکسید فلزی استفاده شد. جدول ۱ شرایط سنتز پیلارد رس‌ها را با بررسی تأثیر اولتراسونیک، میکروویو و دمای کلسیناسیون نشان می‌دهد.

۳- تجهیزات خصوصیت سنجی

جهت بررسی توزیع و مورفولوژی نمونه‌ی بنتونیت اولیه، خالص سازی شده و نمونه‌ی پیلارد شده از دستگاه میکروسکپ الکترونی گسیل میدانی با قابلیت آنالیز شیمیایی نقطه‌ای سطح (FESEM-EDS) (مدل MIRA3TESCAN-XMU) استفاده شد. آنالیز کانی شناسی نمونه‌های بنتونیتی با استفاده از دستگاه پراش اشعه X، مدل (XRD, Simens D5000) انجام شد. جهت شناسایی نوع تخلخل‌ها و توزیع سایز تخلخل‌ها از ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن تحت دمای نیتروژن مایع ۷۷ درجه کلوین با دستگاه آنالیز PHS-1020 استفاده شد. سطح مخصوص (SBET) و حجم کل تخلخل‌ها (Vt) به ترتیب توسط آنالیزهای BET و میکرو حفره (MP-method) تعیین شدند. آنالیز BJH جهت شناسایی توزیع سایز تخلخل‌ها، سطح (S_{BJH})، حجم (V_{BJH}) و قطر حفرات d_{meso} مزو به کار گرفته شد. جهت محاسبه‌ی حجم (V_{mic, t}) و سطح (S_{mic, t}) میکرو حفره‌ها از روش t-Plot استفاده گردید. جهت بررسی تغییرات ساختاری و نوع گروه‌های عاملی در هر یک از نمونه‌های بنتونیت اولیه، نانو بنتونیت و نمونه‌ی بنتونیت پیلارد شده از آنالیز FTIR مدل VERTEX 70 ساخت آلمان استفاده شد.

مولکول‌های ارتعاشی در نتیجه تشعشعات میکروویو به دلیل ایجاد گرمای دی الکتریکی بالا در محیط واکنشی، به بهبود فرآیند پیلارینگ کمک کرده است.

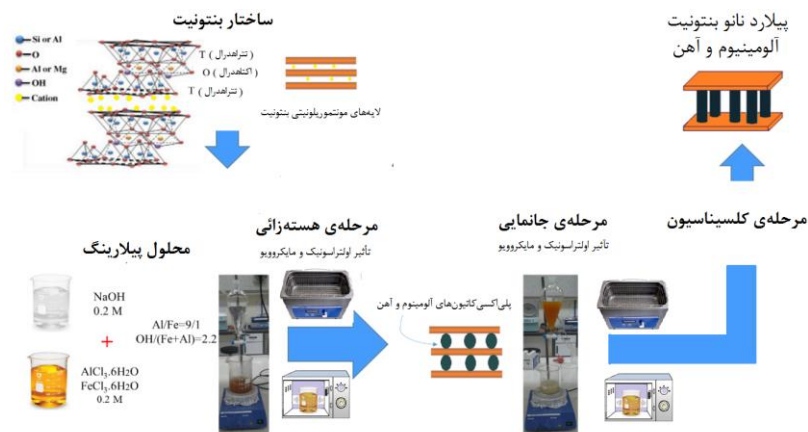
همانطور که در پژوهش‌های قبلی بررسی شد، آنچه که در این تحقیقات بیشتر در سال‌های اخیر مد نظر است، تلاش جهت وارد کردن این ترکیبات در مقیاس صنعتی است. به این ترتیب که راهکارهایی در جهت بهبود خواص جذبی، روش سنتز و مصرف انرژی را در پی داشته است. مطالعات زیادی با استفاده از روش‌های مرسوم در سنتز پیلارد رس‌ها انجام شده است. در روش مرسوم، تولید پیلارها در مرحله هسته زائی اولیه، بین ۱ تا ۵ روز به طول می‌انجامد؛ که استفاده از میکروویو موجب کاهش زمان هسته زائی به کمتر از ۳۰ min شده است. بنابراین روش سنتز معمول می‌تواند زمان و هزینه بالایی را داشته باشد، که از ورود این ترکیبات به صنعت جلوگیری می‌کند. استفاده از اولتراسونیک و میکروویو به عنوان تکنیک‌های سبز در سنتز پیلارد رس‌ها تعدادی از پژوهش‌ها را در سال‌های اخیر در بر گرفته است. در این پژوهش تأثیر هر یک از این تکنولوژی‌ها در مراحل سنتز پیلارد نانو بنتونیت بهره گرفته شد و برای اولین از هر دو تکنولوژی برای هر یک از مراحل سنتز استفاده شد. در این پژوهش تأثیر دمای کلسیناسیون و در واقع میزان پایداری حرارتی نمونه پیلارد شده نیز تحت بررسی قرار گرفت، تا دمای بهینه جهت ایجاد پلی اکسو کاتیون‌ها در فاصله‌ی بنیادی نانو بنتونیت تعیین گردد.

۲- مواد و روشی‌ها

نمونه‌ی بنتونیت اولیه از شرکت کپکو محصول شرکت شومبرگ^۱ آلمان تهیه شد. جهت سنتز پیلارد نانو بنتونیت، نمونه‌ی بنتونیت اولیه تحت فرآیند خالص سازی قرار گرفت. به همین منظور از مجموعه‌ی روش‌های فعال سازی سدیکی، ته نشست ثقلی، اولتراسونیک و سانتریفیوژ جهت جداسازی ذرات منونتموریلونیت استفاده شد. در ادامه، جهت انجام فرآیند پیلارینگ، از بنتونیت خالص سازی و سدیکی شده، به عنوان پیش ماده استفاده گردید. شماتیک مراحل سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است. در این فرآیند، محلول پیلارینگ شامل کاتیون‌های فلزی Al و Fe بود؛ که از هیدرولیز جزئی محلول ۰/۲ مولار نمک‌های $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ساخت شرکت مرک ۲ آلمان) با اضافه کردن قطره‌ای محلول نمک NaOH (ساخت

¹ Schomburg

² Merck



شکل ۱- شماتیک مراحل سنتز پیلارد نانوبنتونیت آلومینیوم و آهن

جدول ۱- شرایط سنتز پیلارد نانو بنتونیت در شرایط مختلف

کلیناسیون °C	فرآیند پیلارینگ		درصد % جامد	mol(Fe+Al)/g Clay	OH/(Fe+Al)	Al/Fe	نمونه
	مرحله جانمایی	مرحله هسته زایی اولیه					
۵۰۰°C مدت ۲ h	همزدن تحت دمای ۶۰°C برای ۳ h و سپس قرار گیری تحت همزدن در دمای ۲۵°C برای ۲۴ h	همزدن تحت دمای ۸۰°C برای ۳ h و سپس قرار گیری در دمای ۲۵°C تحت همزدن برای کل شب	۲	۱۰	۲/۲	۹	PILB1
۵۰۰°C مدت ۲ h	M	M	۲	۱۰	۲/۲	۹	PILB2
۵۰۰°C مدت ۲ h	U	U	۲	۱۰	۲/۲	۹	PILB3
۵۰۰°C مدت ۲ h	U+M	U+M	۲	۱۰	۲/۲	۹	PILB4
۳۰۰°C مدت ۲ h	U+M	U+M	۲	۱۰	۲/۲	۹	PILB5
۵۰۰°C مدت ۲ h	U+M	U+M	۲	۱۰	۲/۲	۹	PILB6
۷۰۰°C مدت ۲ h	U+M	U+M	۲	۱۰	۲/۲	۹	PILB7
۹۰۰°C مدت ۲ h	U+M	U+M	۲	۱۰	۲/۲	۹	PILB8

۴- بحث و نتایج

• آنالیز UV-Vis

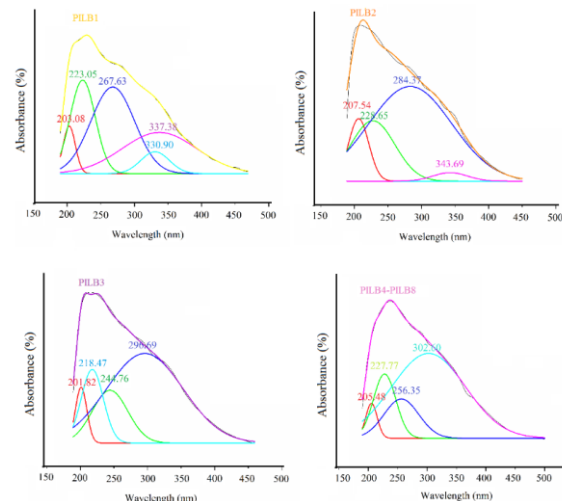
UV-Vis یک تکنیک مفید در مطالعه‌ی حالت الکترونی و کنوردیناسیون گونه‌های اکسید فلزی است. جهت شناسایی گونه‌های پلی اکسو کاتیونی آلومینیوم و آهن اولین قدم، شناسایی گونه‌های آهن در ترکیب Fe_xAl_{13-x} در کانی‌های رسی است. جهت دستیابی به این ترکیب، گونه‌های آهن می‌تواند در ساختار کگین آلومینیوم Al_{13} به صورت تتراهدراکس و یا اکتاهدراکس جانشین شده است. طیف اکسید آهن سه ظرفیتی، جذب انتقال باری را در حوالی پیک ۲۶۰ nm نشان می‌دهد که متعلق به

انتقال بار از لیگاند به فلز می‌باشد که و قراگیری آهن به صورت اکتاهدراکس است. در محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۳۰۰ nm تعدادی باند جذبی می‌تواند وجود داشته باشد که هر یک متعلق به اکسیدهای آهن دارای اسپین و انتقالات در ناحیه d-d و یا مربوط به ترکیبات آمورف Fe_xO_y و نانو کلاسترهای اکسید آهن با ابعاد بزرگتر می‌باشد، که تشکیل پلی‌اکسی کاتیون Fe_xAl_{13-x} را شامل نخواهد شد (Liu et al. 2015). همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد، طیف جذبی مربوط به نمونه‌های PILB4 تا PB8 مشابه هم بوده است، اما در نمونه‌های PILB1، PILB2 و PILB3 این پیک‌ها متفاوت تر است؛ چرا که روش

که این به دلیل فعال سازی سدیکی انجام شده در مرحله‌ی خالص سازی بوده است. شدت پیک پراشی مربوط به کوارتز و ایلیت کاهش یافته و پیک پراشی مربوط به کلسیت حذف شده است.

آنالیز XRD می‌تواند موفقیت فرآیند پیلارینگ را به آسانی تخمین زند. افزایش d001 در نتیجه‌ی نفوذ نانوپارتیکل‌های مخلوط اکسید فلزی در فاصله‌ی بین لایه‌ی ای نانو بنتونیت پیلارد شده تعیین کننده‌ی حضور پیلارهای اکسیدی است. در نمونه‌ی نانو بنتونیت که بنتونیت خالص سازی شده است (PB)، با توجه به نتایج XRD شامل پیک‌های شاخص مونتموریلونیت و کوارتز است. مطابق جدول ۲ و همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، روش مرسوم سنتز پیلاردرس (PILB1) و بکارگیری دستگاه‌های اولتراسونیک و مایکروویو، هریک به تنهایی (PILB3 و PILB2) نتوانستند در سنتز پیلاردرس‌ها موفقیتی را کسب کند. استفاده از مایکروویو (PILB2) در مدت زمان ۱۵ min و با توان ۱۶۰ W نیز موجب کاهش شدید شدت پیک اصلی مربوط به مونتموریلونیت و در نتیجه آسیب رساندن به ساختار بنتونیت شده است. استفاده از اولتراسونیک حمامی در سنتز نمونه‌ی PILB3 برای مدت زمان ۴۴ min و توان ۴۰۰ موجب تخریب ساختاری بنتونیت و از بین رفتن پیک اصلی مربوط به مونتموریلونیت شده است. تأثیر استفاده از هر دو دستگاه اولتراسونیک و مایکروویو، با کاهش زمان تماس در سنتز پیلارد رس PILBB4 همراه بوده و دارای d001 بیشتری حتی نسبت به نمونه‌ی رس پیلارد شده به صورت مرسوم است. افزایش d001 برای نمونه‌های PILB5 تا PILB7 نسبت به نمونه‌ی IB و PB مشاهده شده است. افزایش دما از ۷۰۰-۹۰۰ به دلیل دی‌هیدروکسیلاسیون ساختاری نمونه‌های پیلارد شده، موجب کاهش d001 شده و پیک پراشی را به سمت زوایای کمتر انتقال داده است. در PILB8 کاهش شدید در شدت و d001 پیک اصلی رس تأییدی بر وارد شدن آسیب نسبی به ساختار رس می‌باشد، که به سمت تخریب کامل پیش خواهد رفت. در نهایت اثر افزایش دما در کلسیناسیون تأثیر چشمگیری بر روی الگوی XRD نداشته و نشان دهنده‌ی پایداری و مقاومت بالای نمونه‌های رسی است.

تهیه محلول پیلارینگ در این نمونه‌ها متفاوت بوده است. روش مرسوم تهیه محلول پیلارینگ در نمونه‌ی PILB1 دارای شدت طیف جذبی کمتری است و در نمونه‌های PILB2 و PILB3 به ترتیب استفاده از مایکروویو یا اولتراسونیک، شدت کمتری نسبت به روش مرسوم و استفاده‌ی از هر دو دستگاه اولتراسونیک و مایکروویو نشان داده است. نتایج حاصل از تفکیک طیف‌های جذبی مربوط به UV-Vis توسط نرم افزار Origin Pro 2018 نشان دهنده‌ی تشکیل گونه‌های پلی‌اکسی‌کاتیونی Fe_xAl_{13-x} در نمونه‌های PILB3 تا PB8، بدون حضور کلاسترها و یا ذرات آمورف از اکسید آهن منزوی است. اما در نمونه‌های PILB1 و PILB2 بدلیل سنتز نامطلوب این نمونه‌ها نسبت به دیگر نمونه‌ها، کلاسترهای بزرگتر از اکسید آهن فاقد ساختار کگین Fe_xAl_{13-x} مشاهده شده است.



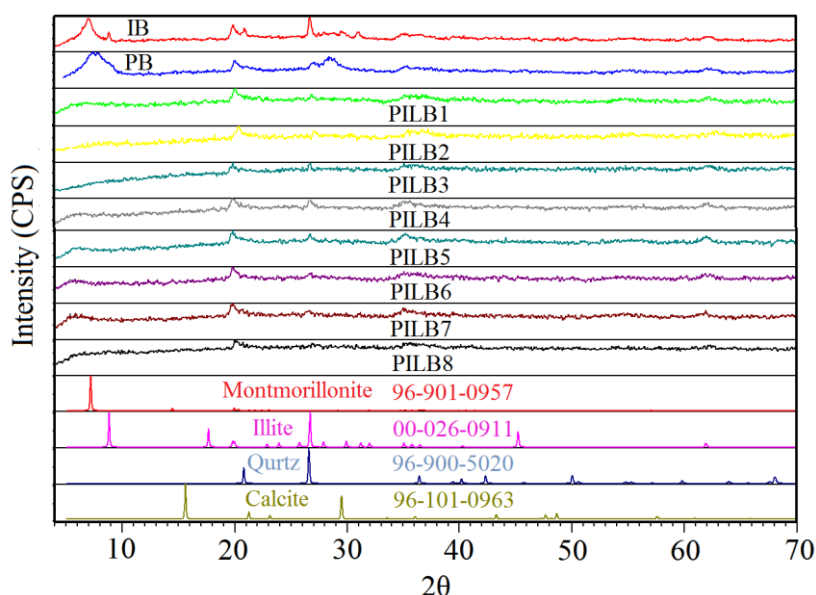
شکل ۲- نتایج حاصل از آنالیز UV-Vis محلول پیلارینگ نمونه‌های پیلارد نانو بنتونیت

• آنالیز XRD

فاز اصلی تشکیل دهنده بنتونیت اولیه (IB) مونتموریلونیت است که با توجه به شکل ۳ حدوداً در $2\theta = 6^\circ, 20^\circ, 35^\circ, 62^\circ$ قرار گرفته است. ایلیت دیگر فاز تشکیل دهنده‌ی بنتونیت می‌باشد که در مکان $2\theta = 11^\circ$ قرار دارد. عمده ناخالصی بنتونیت، کوارتز است، که در $2\theta = 27^\circ$ قرار گرفته و دیگری کلسیت است، که در $2\theta = 29.6^\circ$ قرار دارد. پس از فرآیند خالص سازی پیک پراشی مربوط به مونتموریلونیت به سمت 2θ کمتر انتقال یافته است،

جدول ۲- داده‌های الگوی پراشی مربوط به نمونه‌های پیلارد شده

FWHM (2θ)	شدت (CPS)	d001(Å)	مکان 2θ	نمونه
۰/۳۴	۳۲۴	۱۲/۳۰	۷/۱۳	IB
۰/۰۹	۱۹۸	۱۱/۸۹	۷/۴۴	PB
۳/۰۴	۵۲	۱۲/۲۹	۷/۱۹	PILB1
۴/۲۰	۳۵	۱۲/۰۱	۷/۳۶	PILB2
-	-	-	-	PILB3
۲/۰۰	۳۵	۱۵/۸۳	۶/۰۰	PILB4
۰/۰۹	۵۸	۱۴/۳۹	۶/۱۴	PILB5
۳/۱۰	۶۱	۱۴/۹۴	۵/۹۲	PILB6
۰/۴۵	۵۸	۱۴/۰۶	۶/۲۹	PILB7
۰/۷۰	۴۸	۱۰/۱۳	۸/۷۳	PILB8



شکل ۳- تأثیر دمای کلسیناسیون در الگوی XRD پیلارد س‌های PILB1 تا PILB4

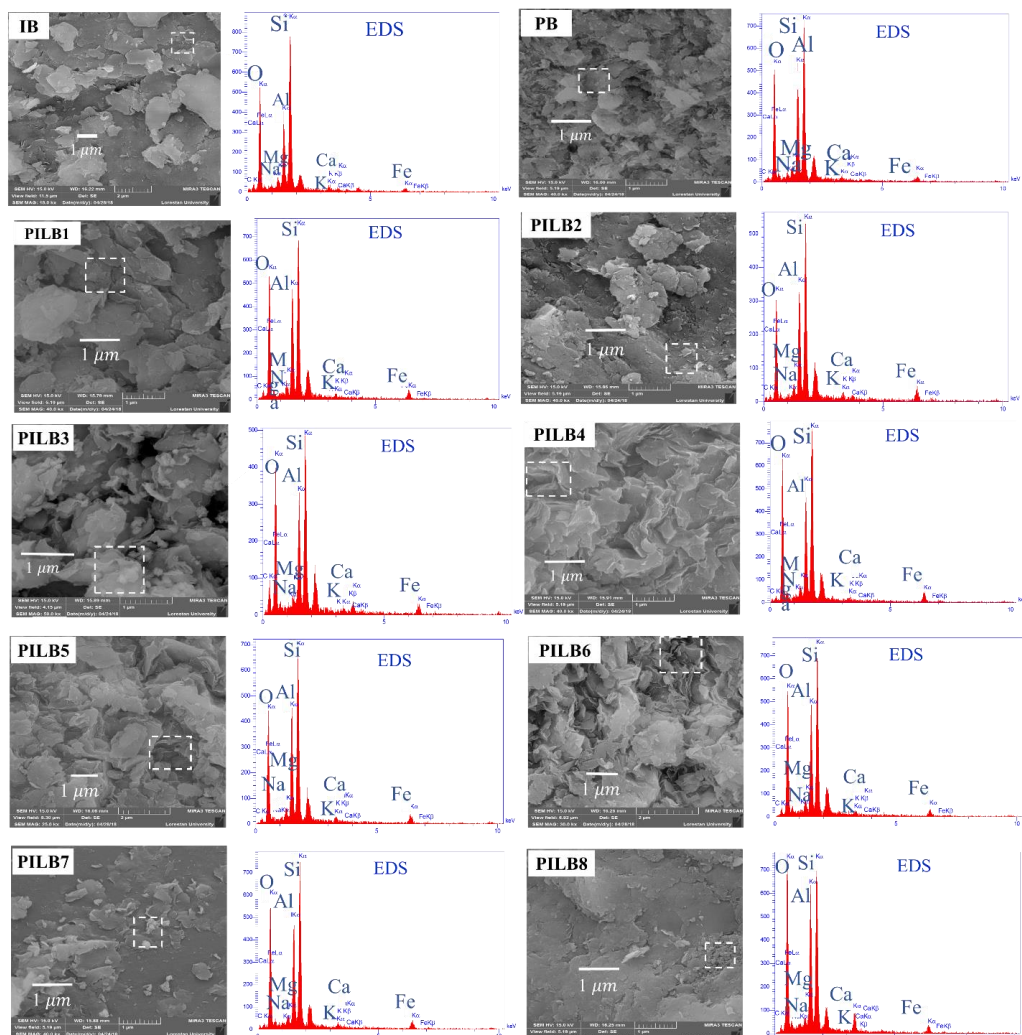
آلومینیوم برای نمونه‌های PILB2 و PILB3 قابل مشاهده است. بنابراین زمان استفاده از این تجهیزات بشدت بر روی خواص ساختاری نمونه‌های پیلارد شده تأثیر داشته است. استفاده از هر دو تجهیزات اولتراسونیک و مایکروویو در مرحله پیلارینگ و جانمایی در تهیه پیلارد رس در نمونه‌ی PILB4 در مقایسه با روش متداول سنتز در نمونه‌ی PILB1 ساختار لایه‌ای همراه با نظم بهتری را ایجاد کرده است. حفظ ساختار لایه‌ای در نمونه‌های پیلارد شده تا دمای ۷۰۰ °C برای نمونه‌های PILB5، PILB6 و PILB7 ادامه داشته است، که این می‌تواند تأییدی بر پایداری حرارتی بالای پیلارد رس‌ها باشد، اما از دمای ۷۰۰ °C تا دمای ۹۰۰ °C میزان انباشت لایه‌ای بیشتر

• آنالیز FESEM

مورفولوژی سطح IB، PB و PILB1 تا PILB8، در شکل ۴ قابل مشاهده است. تصویر PB مورفولوژی لایه ای نانو بنتونیت را با محدوده‌ی سایز ذرات کمتر از ۲ μm نشان می‌دهد. با مقایسه‌ی تصویر مربوط به نمونه‌های پیلارد شده می‌توان دریافت که افزایش میکروخرفه‌ها در نتیجه‌ی حضور نانوکلاسترهای اکسید آهن و آلومینیوم موجب دانه ریز تر شدن سایز ذرات شده است. استفاده از اولتراسونیک و مایکروویو به تنهایی موجب آسیب رساندن به ساختار کانی رسی شده و خواص مطلوبی را در جهت رسیدن به یک نمونه‌ی پیلارد شده ارائه نداده است. انباشته شدن لایه‌های رسی و تشکیل کلاسترهای منزوی از اکسید آهن و

رسی موجب تغییر مقادیر کمی اجزای تشکیل دهنده بنتونیت می‌گردد. تغییر مقادیر کمی Si, Fe, Al, O, Na به صورت مشهود در اثر فعال سازی سدیکی نمونه بنتونیت اولیه در تهیه نانو بنتونیت قابل مشاهده است. در هنگام تشکیل پیلارد نانو بنتونیت مقادیر Al و Fe نسبت به نمونه بنتونیت اولیه افزایش یافته و مقادیر Ca, Na, K و Mg مربوط به کاتیون‌های بین لایه‌ای در این نمونه کاهش یافته است.

شده و تشکیل سیلیکای آمورف در نتیجه تخریب ساختار رسی برای PILB8 کاملاً مشهود بوده است. نتایج EDS هر یک از نمونه‌ها در شکل ۴، تغییرات نیمه کمی هر یک از عناصر تشکیل دهنده بنتونیت اولیه، نانو بنتونیت و نمونه پیلارد شده را نشان می‌دهد. تغییرات جزئی مربوط به هر یک از عناصر به دلیل کلسیناسیون و فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون اتفاق افتاده است. قرار گیری گونه‌های پلی اکسوکاتیون و انحلال جزئی لایه‌های



شکل ۴-آنالیز FESEM-EDS مربوط به سنتز نمونه‌های پیلارد رس با بررسی تأثیر دمای کلسیناسیون

قرارگیری گونه‌های پلی اکسو کاتیون آهن و آلومینیوم در فاصله‌ی بین لایه‌ای نانو موجب افزایش میکرو حفره‌ها و حتی مزو حفره‌ها در نتیجه‌ی انباشت نانو ذرات اکسید آهن و آلومینیوم در سطح لایه‌ای و فاصله‌ی بین لایه‌ای بنتونیت شده است. ایزوترم جذبی PILB1 تا PILB4 بر اساس نتایج حاصل از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن و طبق طبقه بندی IUPAC، از دو نوع ایزوترم نوع I و IV پیروی می‌کند، که در فشار نسبی کم P/P₀

• آنالیز سطح مخصوص

خواص ساختاری پیلارد رس‌ها در جدول ۳ و شکل ۵ نشان داده شده است. نمونه‌ی رسی اولیه دارای سطح مخصوصی برابر با ۳۵ m²/g است که پس از فرآیند پیلارینگ برای تمام نمونه‌های پیلارد شده افزایش قابل انتظاری مشاهده شد. فرآیند پیلارینگ و

به دلیل دی‌هیدروکسیلاسیون پیلارها، d_{001} سطح مخصوص و حجم کلی حفرات کاهش داشته است، که این بدلیل انباشت لایه-ای رس‌ها و سینترینگ پیلارها در دماهای بالا می‌باشد.

• آنالیز FTIR

عمده‌ترین کاربرد FTIR تشخیص گروه‌های عاملی و تغییرات ساختاری در نمونه‌ها است. نتایج آنالیز FTIR حاصل از فرآیند پیلارینگ در شکل ۶ نشان داده شده است. طیف سنجی FTIR نمونه‌های رسی شامل چند پیک اصلی است که نشانگر نوع نمونه‌ی رسی، خصوصیات فیزیکی شیمیایی آن و نوع تغییرات ساختاری حاصل شده پس از فرآیند پیلارینگ است. پیک در محدوده‌ی 3400 تا 3600 cm^{-1} برای همه‌ی نمونه‌های رسی قابل مشاهده بوده که مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH است. پیوند جذبی در این ناحیه ویژگی کانی‌های رسی را نشان می‌دهد. ارتعاشات O-H در ساختار مونتوموریلونیت ر طول موج 3630 cm^{-1} و ارتعاشات کششی OH در مولکول‌های آب جذب شده در فاصله‌ی بین لایه‌های کانی‌های رسی بنتونیت در 3447 cm^{-1} نشان داده شده است (Manohar, Noeline, and Anirudhan 2006b). در نمونه های پیلارد شده فرآیند کلسیناسیون در دمای بالا موجب دی‌هیدراسیون و دی-هیدروکسیلاسیون کانی رسی اولیه شده است و شدت این پیک ارتعاشی در محدوده‌ی 3400 تا 3600 cm^{-1} کاهش را نشان می‌دهد. پیک موجود در محدوده‌ی 1638 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه OH در مولکول‌های آب است. پیک در حوالی 1040 cm^{-1} در نمونه بنتونیت اولیه مربوط است به ارتعاشات کششی نامتقارن از O-Si-O در صفحات تتراهدرال است که تغییر در شدت و مکان این پیک به دلیل جانمایی پیلارهای اکسیدی در فاصله‌ی بین لایه‌های بنتونیت صورت گرفته است. در نمونه‌ی بنتونیت خالص‌سازی شده حذف پیک 4551 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن C-O در کلسیت است، مشهود می‌باشد. پیوندهای موجود در 468 و 523 cm^{-1} متعلق است به ارتعاشات خمشی گروه‌های Al-O-Si و Si-O-Si است. پیک‌های احتمالی موجود در حوالی 800 cm^{-1} مربوط است به ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si و ارتعاشات کششی Al در صفحات تتراهدرال زمانی که Si با Al جانشین شده است. همچنین پیک احتمالی موجود در حوالی 900 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی Al-OH-Al می‌باشد. با بررسی اثر استفاده از اولتراسونیک و مایکروویو، انتقال پیک‌ها و تغییر شدت آن‌ها، بخصوص در مورد پیک‌های مربوط به صفحات تتراهدرال و

ایزوترم جذب از نوع I و در فشارهای نسبی بالاتر از نوع IV پیروی می‌کند. لوپ هیسترسیس تعیین کننده‌ی شکل تخلخل‌ها، برای تمامی نمونه‌ها از نوع H4 است، که نشان دهنده‌ی ساختار لایه‌ای و صفحه‌ای بودن تخلخل‌هاست (Lowell et al. 2012). البته در برخی از نمودارهای ایزوترمی (PILB2، PILB3 و PILB8) به دلیل ظرفیت جذب بالای نیتروژن در فشار نسبی بالاتر، شیب نمودار به سمت هیسترسیس نوع H3 با تخلخل از نوع لایه‌ای و به صورت شکافی، نزدیک شده است؛ که این بدلیل افزایش تخلخل‌های مزو بوده است. دلیل اصلی شکل گیری مزوحفره‌ها، به نحوه‌ی قرارگیری لایه‌های رسی و نظم ایجاد شده در نتیجه‌ی اتصال الکتروستاتیکی صفحات لایه‌های رسی و لبه‌های رسی بستگی داشته است. نتایج حاصل از پیلارد-رس‌های سنتز شده در تحقیقات گذشته این نتایج را تأیید می‌کند (Tomul 2011; Caglar et al. 2015; Aouad et al. 2006).

در سنتز پیلاردرس بنتونیت اثر اولتراسونیک و مایکروویو به صورت همزمان و تک تک در مقایسه با روش مرسوم مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج نشان دهنده تأثیر ملموس استفاده همزمان از اولتراسونیک و مایکروویو در کاهش زمان سنتز در مرحله‌ی هسته زائی اولیه و جانمایی بوده است. سطح مخصوص، سطح تخلخل‌های میکرو و حجم کلی تخلخل‌ها، افزایشی را در مقایسه با روش مرسوم نشان داده است. فرآیند اولتراسونیک به طبع موجب بهبود جدایش صفحات رسی و پراکندگی همگن این صفحات در محلول پیلارینگ شده است و در نتیجه قراگیری گونه‌های پلی اکسو کاتیون‌ها در فاصله بین لایه‌های کانی رسی را بهبود داده است. تأثیر امواج مایکروویو در فرآیند هسته زائی اولیه به دلیل تأثیر افزایش دما در بهبود فرآیند پلیمریزاسیون مؤثر بوده است. در مقابل استفاده از اولتراسونیک، موجب کاهش سطح مخصوص شده که این به دلیل تخریب ساختاری رس با توجه به نتایج XRD و از بین رفتن پیک مونتوموریلونیت بوده است. زمان تماس، شدت و قدرت اولتراسونیک در نوع جهت گیری لایه و پر شدن فضاهای متخلخل تأثیر گذار است. که در اینجا قراگیری نمونه‌ی رسی در مدت زمان بیشتر موجب در هم ریختگی شدید لایه‌های رسی و تخریب آنها شده است. به طور مشابه امواج مایکروویو هم موجب کاهش سطح مخصوص نسبت به روش مرسوم شده است، که به دلیل آسیب شدید این امواج در زمان تماس طولانی به ساختار رسی بوده و با توجه به کاهش شدید شدت پیک اصلی بنتونیت قابل توجه است.

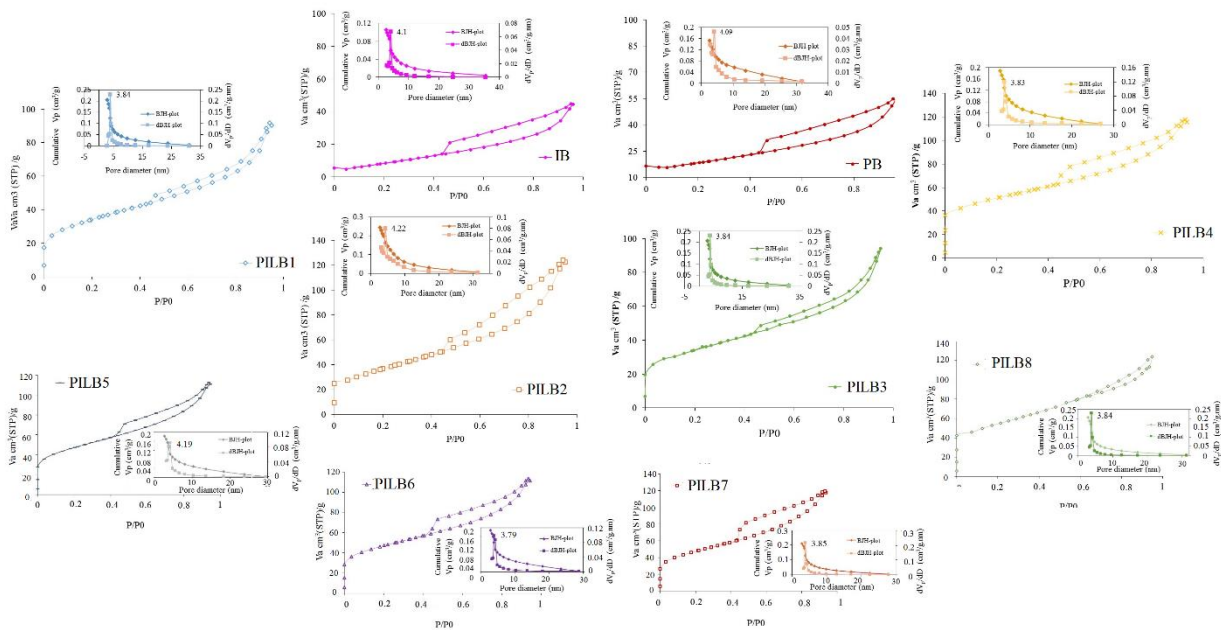
تأثیر دمای کلسیناسیون در این پژوهش نشان داد که تا دمای 500 $^{\circ}\text{C}$ ، سطح مخصوص افزایش محسوسی داشته و پس از آن

پهن‌شدگی پیک‌های FTIR مشهود بوده و نمونه‌ی PILB5 دارای گروه‌های هیدروکسیلی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها در نتیجه دمای پایین‌تر در سنتز می‌باشد.

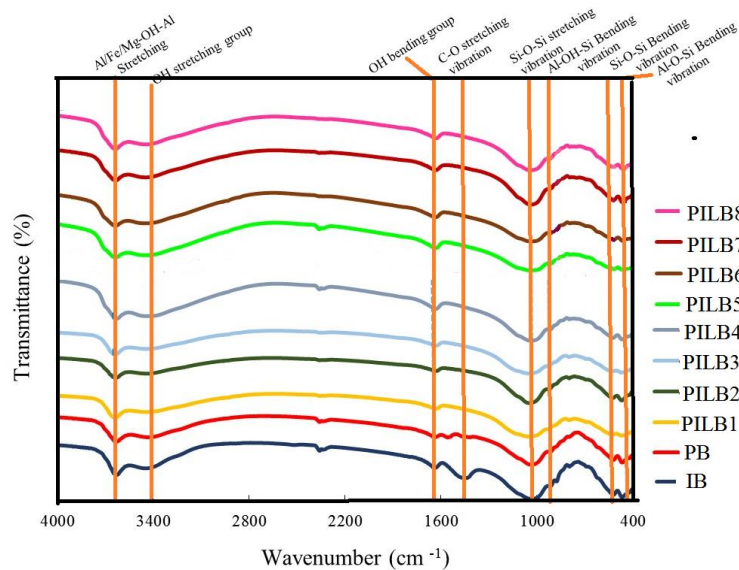
اکتاهدرا لایه‌های رسی قرارگرفته در طول موج 400 cm^{-1} تا 1090 cm^{-1} حاصل شده است. اما همانطور که مشاهده می‌شود تخریب ساختاری به طور کامل برای نمونه‌های PILB2 و PILB3 صورت نگرفته است. در مورد تأثیر دمای کلسیناسیون، همانطور که در شکل ۶ نشان داده شد، کاهش شدت و افزایش

جدول ۳- نتایج حاصل از جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌های NB، PNB و نمونه‌های پیلارد نانو بنتونیت

نمونه	S _{SBET} (m ² /g)	S _{mic,t} (m ² /g)	S _{mes,t} (m ² /g)	V _{mic,t} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	D _{a mes} , BJH (nm)	D _{a mic} , MP (nm)	d ₀₀₁ (Å)
NB	۳۵	۱/۲۳	۳۴/۳۶	-/۰۱	-/۰۷	-/۰۶	۹/۹	-/۶۴	۱۲/۳۰
PB	۵۵	۵/۳۶	۵۰/۱۸	-/۰۷	-/۰۸	-/۰۰۸	۹/۷	-/۶۰	۱۱/۸۹
PILB1	۱۱۹	۲۸/۳۸	۹۱/۰۸	-/۰۱۳	-/۱۴	-/۱۲۷	۹/۷۵	-/۶۵	۱۲/۲۹
PILB2	۱۳۴	۷/۳۲	۱۲۶/۳۸	-/۰۰۲	-/۱۹	-/۱۸۷	۹/۷۷	-/۶۴۴	۱۲/۰۱
PILB3	۱۲۲	۳۰/۶۷	۹۱/۲۱	-/۰۱۳	-/۱۴	-/۱۲۷	۹/۷۵	-/۶۵	-
PILB4	۱۸۰	۴۰/۵۹	۱۳۹/۰۶	-/۰۴۹	-/۱۷۹	-/۱۳	۹/۷۶	-/۶۵۲	۱۵/۸۳
PILB5	۱۶۶	۳۲/۲۹	۱۳۴/۱۸	-/۰۵۶	-/۱۷۲	-/۱۱۶	۹/۸۶	-/۶۶۱	۱۴/۳۹
PILB6	۱۸۲	۴۲/۵۶	۱۳۹/۱۱	-/۰۵۳	-/۱۹۲	-/۱۳۹	۹/۷۵	-/۷۱۹	۱۴/۹۴
PILB7	۱۶۸	۸/۸۱	۱۵۹/۰۹	-/۰۶۳	-/۱۸۲	-/۱۱۹	۹/۵۱	-/۶۴۷	۱۴/۰۶
PILB8	۱۶۵	۱۲/۷۳	۱۵۲/۳۹	-/۰۵۶	-/۱۷۳	-/۱۱۷	۹/۷۴	-/۶۶۷	۱۰/۱۳



شکل ۵- نمودار ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌های پیلارد نانو بنتونیت به همراه منحنی سایز حفرات (BJH-dBJH)



شکل ۶- منحنی FTIR نمونه‌های پیلارد نانو بنتونیت با بررسی اثر دمای کلسیناسیون

۵- نتیجه‌گیری

سنتز پیلارد رس‌ها در این پژوهش، با استفاده از امواج مایکروویو و ارتعاشات اولتراسوند جهت کاهش زمان سنتز و مصرف آب در دو مرحله‌ی هسته‌زایی و جانمایی و در دماهای مختلف کلسیناسیون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از کاهش زمان هسته‌زایی از ۲۴ h به کمتر از ۳۰ min بوده است. استفاده از امواج مایکروویو و اولتراسونیک، تغییرات ساختاری و خواص سطحی نزدیک و حتی بهبود یافته‌تری نسبت به روش مرسوم ایجاد نمود. حضور پلی اکسی کاتیون‌های آهن و آلومینیوم به صورت Fe_xAl_{13-x} در محلول پیلارینگ توسط آنالیز UV-Vis بررسی و تأیید شد. تولید ذرات ریز، همگن و توزیع فاز

فعال پلی اکسی کاتیون‌های آهن و آلومینیوم بر پایه نانوبنتونیت، با بررسی آنالیزهای XRD، N_2 adsorption-desorption، FESEM-EDS در نتیجه‌ی افزایش حجم و سطح میکرو حفرات، افزایش حجم انواع تخلخل‌ها، افزایش سطح مخصوص (SBET) از $35 m^2/g$ تا $180 m^2/g$ ، همچنین تغییر در درصد وزنی هر یک از عناصر Al و Fe، بدست آمد. نتایج حاصل از FTIR مؤید عدم تخریب ساختاری رس اولیه در فرآیند پیلارینگ بود. نتایج بدست آمده از بررسی دمای کلسیناسیون، دمای بهینه‌ی $500^\circ C$ و پایداری حرارتی تا دمای $700^\circ C$ را نشان دهد.

منابع

- Aouad, Amina, Alain Pineau, Denise Tchoubar, and Faïza Bergaya. 2006. Al-pillared Montmorillonite Obtained in Concentrated Media. Effect of the Anions (nitrate, Sulfate and Chloride) Associated With the Al Species.
- Barrer, RM, and DM MacLeod. 1955. 'Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites', Transactions of the Faraday Society, 51: 1290-300.
- Bhattacharyya, Krishna G, and Susmita Sen Gupta. 2008. 'Adsorption of Fe (III), Co (II) and Ni (II) on ZrO-kaolinite and ZrO-montmorillonite surfaces in aqueous medium', Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 317: 71-79.
- Brindley, GW, and RE Sempels. 1977. 'Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites', Clay Miner, 12: 229-37.
- Caglar, Bulent, Osman Cubuk, Ersin Demir, Fatih Coldur, Mustafa Catir, Cihan Topcu, and Ahmet Tabak. 2015. 'Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: A study of the surface acidity and catalytic property', Journal of Molecular Structure, 1089: 59-65.
- Humelnicu, Doina, Maria Ignat, and Mirela Suche. 2015. 'Evaluation of adsorption capacity of montmorillonite-K10 and Al-pillared clay towards Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions', Acta Chimica Slovenica, 62: 947-57.
- Karamanis, D, and PA Assimakopoulos. 2007. 'Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions', Water research, 41: 1897-906.
- Karamanis, DT, XA Aslanoglou, PA Assimakopoulos, NH Gangas, AA Pakou, and NG Papayannakos. 1997. 'An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions', Clays and Clay Minerals, 45: 709-17.
- Liu, Ya'nan, Chengxing Dong, Hong Wei, Wenhua Yuan, and Kebin Li. 2015. 'Adsorption of levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): kinetics, equilibrium and mechanism', Applied Clay Science, 118: 301-07.
- Lowell, Seymour, Joan E Shields, Martin A Thomas, and Matthias Thommes. 2012. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density (Springer Science & Business Media).
- Manohar, D. M., B. F. Noeline, and T. S. Anirudhan. 2006a. 'Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase', Applied Clay Science, 31: 194-206.
- Manohar, DM, BF Noeline, and TS Anirudhan. 2006b. 'Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase', Applied Clay Science, 31: 194-206.
- Matthes, Winnie, FRITZ W Madsen, and Guenther Kahr. 1999. 'Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared bentonite', Clays and Clay Minerals, 47: 617-29.
- Mishra, Trilochan, and Dipak Kumar Mahato. 2016. 'A comparative study on enhanced arsenic (V) and arsenic (III) removal by iron oxide and manganese oxide pillared clays from ground water', Journal of environmental chemical engineering, 4: 1224-30.
- Molina, Carmen, Jose Casas, A. H. Pizarro, and J. J. Rodriguez. 2011. Pillared Clays as Green Chemistry Catalysts: Application to Wastewater Treatment.
- Olaya, A, S Moreno, and R Molina. 2009. 'Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation', Catalysis Communications, 10: 697-701.
- Panasyugin, AS, NV Kitikova, GV Bondareva, and AI Rat'ko. 2003. 'Adsorption and structural properties of montmorillonite pillared with hydroxocomplexes of iron and rare-earth metals', Colloid journal, 65: 478-81.
- Pauling, Linus. 1930. 'The Structure of the Micas and Related Minerals', Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 16: 123-29.
- Sarkar, Binoy, Ruhaida Rusmin, Uzochukwu C Ugochukwu, Raj Mukhopadhyay, and Kanchikeri M Manjaiah. 2019. 'Modified clay minerals for environmental applications.' in, Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials (Elsevier).
- Sassi, Halima, Gwendoline Lafaye, Hédi Ben Amor, Abdelaziz Gannouni, Mohamed Razak Jeday, and Jacques Barbier. 2018. 'Wastewater treatment by catalytic wet air oxidation process over Al-Fe pillared clays synthesized using microwave irradiation', Frontiers of Environmental Science & Engineering, 12: 2.

- Sterling, B. Hendricks, and H. Fry W. 1930. 'The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids', *Soil Science*, 29: 457-79.
- Tomul, Fatma. 2011. 'Effect of ultrasound on the structural and textural properties of copper-impregnated cerium-modified zirconium-pillared bentonite', *Applied Surface Science*, 258: 1836-48.
- Vaughan, D. E. W, and R. J Lussier. 1980. 5th International Conference on Zeolites, , edited by L.V.C Rees. Hyeden, London.
- Vicente, MA, A Gil, and F Bergaya. 2013. 'Pillared clays and clay minerals.' in, *Developments in Clay Science* (Elsevier).
- Vicente, Miguel Angel, and Jean-François Lambert. 2003. 'Al-Pillaring of saponite with the Al polycation [Al13 (OH) 24 (H2O) 24] 15+ using a new synthetic route', *Clays and Clay Minerals*, 51: 168-71.
- Yan, Liang-guo, Xiao-quan Shan, Bei Wen, and Gary Owens. 2008. 'Adsorption of cadmium onto Al13-pillared acid-activated montmorillonite', *Journal of hazardous materials*, 156: 499-508.
- Yan, Liang-guo, Yuan-yuan Xu, Hai-qin Yu, Xiao-dong Xin, Qin Wei, and Bin Du. 2010. 'Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites', *Journal of Hazardous Materials*, 179: 244-50.
- Zhou, Jianbing, Pingxiao Wu, Zhi Dang, Nengwu Zhu, Ping Li, Jinhua Wu, and Xiangde Wang. 2010. 'Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions', *Chemical Engineering Journal*, 162: 1035-44.