نشریه علمی پژوهشی

علوم و فناوری **کامپوزی۔** http://jstc.iust.ac.ir



سنتز، مشخصهیابی و بررسی کاربرد نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا/مگمایت در حذف یونهای فلزی سنگین از محلول آبی

 2 شیرین کلانتری 1* ، محمد امینی 1 ، علی شکوهفر

1-دانشجوی دکتری، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران 2- استاد، مهندسی مواد و متالورژی ، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران * تهران، صندوق یستی: h.kalantari@email.kntu.ac.ir ،19395-19919

چکیدہ	اطلاعات مقاله:
در این تحقیق، سنتز نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا/ اکسیدآهن (MCM-41/γ-Fe2O3) با روش هیدروترمال انجام شده و سپس کاربرد	دريافت: 98/07/13
این نانوکامپوزیت به عنوان جاذب در حذف یونهای نیکل، کادمیوم، کروم، سرب و روی از محلول آبی بررسی شده است. همچنین، تاثیر	پذيرش: 99/10/03
pH محلول، زمان تماس و دوز جاذب بر درصد حذف مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان میدهد که جذب این یونها بر سطح	كليدواژگان
جاذب، با افزایش pH محلول، زمان تماس و دوز جاذب افزایش مییابد. بیشترین درصد حذف یونهای فلزی سنگین در شرایط pH=5،	نانوكامپوزيت
t=50 دقیقه و 0.16 گرم جاذب (شرایط آزمایش کنونی) بوده است که مقادیر 53، 79، 61، 89 و %9.55 بهترتیب برای یونهای نیکل،	مزوپروس سيليكا
روی، کادمیوم، کروم و سرب از محلول آبی به دست آمد. نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا/اکسیدآهن سنتز شده توسط آنالیزهای پراش	اکسیدآهن
اشعه ایکس(XRD)، طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز(FTIR)، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی(VSM)، جذب- واجذب گاز	خواص مغناطيسي
نیتروژن(BET) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مورد شناسایی قرار گرفت. اندازهگیری غلظت یونهای فلزی	
محلول، توسط دستگاه طیفسنج جذب اتمی (AAS) انجام گرفت. طبق نتایج بدست آمده، نانوکامپوزیت MCM-41/γ-Fe2O3 دارای	
مساحت سطحی بالا (461.19m²/g)، حجم کل حفرات 0.4128cm³/g، میانگین قطر حفره 3.58nm، توزیع باریک اندازه حفرات و رفتار	
سوپر پارامغناطیسی میباشد.	

Synthesis, characterization and application of mesoporous silica/maghemite nanocomposite in removal of heavy metal ions from aqueous solution

Shirin Kalantari^{*}, Mohammad Amini, Ali Shokuhfar

1-Department of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran *P.O.B. 19395-19919, Tehran, Iran, sh.kalantari@email.kntu.ac.ir

Abstract
Composites are commonly used in pressure vessels. One of the critical problems in manufacturing composite vessel under the external pressure is sealed opening design and its considerations. It's required to review the body resistance in opening locations. In this paper, a special design process for opening closure presented and the influence of such cutouts on vessel body studied. Because of the importance of body resistance, the vessel material and structure mechanical performance were analytically evaluated. Then, Mechanical behavior of the vessel structure was investigated based on the parameters affecting the definition of different opening designs through finite element simulation and analysis in ABAQUS commercial code/software. Hence, the effect of the presence of openings, including the consequences of creating asymmetry in the structure, has been determined in a large aspect ratio. Finally, the results represents, the importance of complying practical requirements and implementation of reinforcement rings in the opening locations to get the suitable design as one of the most effective solutions to compensate the opening reduction consequences i.e.; buckling strength reduction and highly increasing asymmetry.

Please cite this article using:

کامپوزیت

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Kalantari, Sh. Amini, M. and Shokufar, A., "Synthesis, characterization and application of mesoporous silica/maghemite nanocomposite in removal of heavy metal ions from aqueous solution", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 7, No. 3, pp. 1013-1020, 2020.

1– مقدمه

اکسیدآهن به دلیل کاربرد گسترده در بیوپزشکی [1، 2]، ذخیرهسازی مغناطیسی [3]، فرایندهای جداسازی (حذف یونهای فلزی از سیستمهای آبی) [5.4]، باتریهای لیتیمی قابل شارژ [6]، سنسورهای گازی [7]، کاتالیست [8] و … توجه زیادی به خود جلب کرده است. اگر اکسیدهای آهن مزوپروس با سطح بالا و چهارچوب کریستالی بتواند تشکیل شود، این کاربردها به طورعمده ای افزایش می یابند [9].

موفقیت مواد با ساختار نانو در بسیاری از کاربردهای جالب مثل جذب سطحی، کاتالیست، باتریهای یونی جامد، سنسورها و غیره وابسته به مساحت سطحی بالا و توزیع یکنواخت اندازه حفرات میباشند. بنابراین سنتز ماده اکسیدآهن مزوپروس با مساحت سطحی بالا اهمیت زیادی دارد [10].

ماده السیدارهای هروپروش با مساحت سطحی با اهمیت ریادی دارد ۱۹۱۱. مواد مزوپروس کاربردهای زیادی در کاتالیست [11]، حـذف آلاینـدهها از محیط آبی [13,12] و جـذب گازها و مایعات و جـدایش [14] بـه دلیل مساحت سطحی بالا و اندازه حفرات بـزرگ و یکنواخت دارنـد. MCM-41 دارای آرایش هگزاگونال منظم در ساختار مزوپروس با مساحت سـطحی بـالا،

ظرفیت استثنایی جذب و خواص کاتالیستی منحصر به فرد میباشد [5]. بیشتر روشهای سنتز نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا/ اکسیدآهن بررسی شده شامل: (1) اشباع مواد اولیه آهنی بر ذرات SiO2مزوپروس از قبل سنتز مده، به همراه عملیات حرارتی و/یا شیمیایی به منظور تولید نانوذرات مغناطیسی، اساساً مگنتیت یا مگمایت درون ساختار متخلخل، (2)پوشش نانوذرات اکسیدآهن از قبل آماده شده با SiO2مزوپروس، استفاده از ماده فعال سطحی کاتیونی یا خنثی به عنوان قالب، (3)تکنیکهای و فعال سطحی کاتیونی یا خنثی به عنوان قالب، (3)تکنیکهای و میکروامولسیون معکوس، (4)تکنیکهای ایروسل^۱، (5)خود تجمعی و (6)روش انتقال فاز، در میان بقیه روشها میباشد. استفاده از یکی از این روشها یا ترکیبی از آنها، امکان آماده سازی ذرات را با قطرهایی در رنجی از ابعاد نانومتری تا میکرومتری با مورفولوژی، خواص مغناطیسی و ساختاری مناسب، برای کاربرد مطلوب میدهد [16].

وانگ و همکارانش [17] سنتز مزوپروس سیلیکا سوپرپارامغناطیس شامل نانوذرات اکسیدآهن با پراکندگی زیاد با روش احیا درجا را گزارش دادهاند. روش آمادهسازی شامل 2 مرحله است، اول پرکردن (انباشتن) ⁺⁴Fe به داخل حفرات سیلیکا و مرحله دوم احیا ⁺⁴Fe اشباع شده با اتیلن گلیکول (ضدیخ) میباشد. تاثیر مقدار Fe اشباع شده و دمای عملیات حرارتی بر خواص مغناطیسی مواد کامپوزیتی نیز بررسی شده است. نانوکامپوزیت کاربرد کاتالیستی دارد.

چن و همکارانش [18] روش سونوشیمیایی برای سنتز MCM-41 رمینایی برای سنتز MCM-41 مغناطیسی (MCM-41/Fe₃O₄) را منتشر کرده و از این نانوجاذب برای حذف یون کروم از محلول آبی استفاده کردهاند. نانوذرات اکسیدآهن براحتی در آب دیسپرس شده و خواص سوپرمغناطیسی داشته که براحتی امکان جدایش و بازیابی را بعد از استفاده میدهد.

در کـار تحقیقـاتی اگـوداوات و همکـارانش [19] نانوکامپوزیـتهای اکسیدآهن/مزوپروس سیلیکا شامل اکسیدآهن جاسازی شده در MCM-41 را با روش رسوب گذاری تهیه کرده و با گروههای عاملی آمینوپروپیل اصلاح نمودند. نانوکامپوزیت اصلاح شده را در حذف یون کـروم و همچنـین بازیافت مغناطیسی نانوکامپوزیت از محلول آبی مورد بررسی قرار دادند.

میولر و همکارانش [20] روشی برای سنتز تک مرحلهای نانوکامپوزیت هسته-پوسته اکسیدآهن/مزوپروس سیلیکا با ابعادی کمتر از 100 نانومتر ارائه داده و با تغییر شرایط واکنش که شامل منبع اصلی، سورفکتانت و غلظت سیلیکا میباشد، شرایط سنتز را بهینه کردهاند. با تغییر این شرایط پارامترهای که میزان آهن و اندازه ذره را کنترل میکند، شناسایی شد. در این پژوهش نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا/اکسیدآهن سنتز شد، خواص ساختاری، سطحی و مغناطیسی آن مورد مطالعه قرار گرفت، سپس کاربرد این نانوکامپوزیت در حذف یونهای فلزی سنگین از محلول آبی بررسی شد. تاکنون گزارشی مبنی بر کاربرد این نانوکامپوزیت در حذف یونهای فلزی از محلول آبی پنج تایی (حضور همزمان پنج یون فلزی) منتشر نشده است. سطح ویژه بالا به منظور جذب یونهای فلزی سنگین و همچنین خاصیت سوپرپارامغناطیسی برای بازیابی نانوکامپوزیت از محلول نهایی بوده است. بنابراین در این گزارش بهبود خواص مغناطیسی و سطحی این نانوکامپوزیت نسبت به کارهای تحقیقاتی گذشته مشاهده میشود.

2- مواد و روش تحقيق

1-2- مواد اولیه و روش سنتز نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا//کسیدآهن کلریدآهن شـش آب (FeCl₃.6H₂O) (مـرک)، کلریدآهن چهارآب (FeCl₂.4H₂O) (مرک)، اسید هیدروکلریک (HCl) (شرکت دارویی امرتات شـیمی)، آمونیداک (Riedel-de Haen, NH₃) (شرکت دار هگزادسیل تری متیل آمونیومبرماید (CTAB، سیگما)، تترااتیل اور توسیلیکات

(TEOS) (%99≤، مـرک)، آب دیـونیزه شـده و اتـانول (CH₃CH₂OH) (مرک) مواد اولیه مورد نیاز می باشند. ابتدا در دو ظرف جداگانه به ترتیب، نمکهای آهن دو و سه ظرفیتی (FeCl₂.4H₂O و FeCl₃.6H₂O) در مقدار مشخصی HCl 2مولار به منظور تشکیل محلول آهن دو ظرفیتی با غلظت 2مولار و محلول آهن سه ظرفيتي با غلظت 1مولار حل شدند. سپس با اخـــتلاط محلــولهـاى آهـن (FeCl₃.6H₂O 4mL (امــولار) و $FeCl_{3.}6H_{2}O$ (2مولار)) در یک ظرف مشخص، کلوئیدی از $FeCl_{3.}6H_{2}O$ و FeCl₂.4H₂O ایجاد شد. در مرحله سوم در ظرف دیگر TAB ایجاد شد. (أمولار) حل شد و این محلول به صورت قطره قطره به ظرف محتوی محلول کلوئیدی اضافه گردید (تمام این مراحل بر روی همزن با سرعت 500 دور بر دقيقه انجام گرفت). بعد از 30دقيقه همزدن، مقدار مشخصي از TEOS به صورت قطره قطره به مخلوط حاصل افزوده شد. سپس به مـدت 18سـاعت در دمای اتاق بر روی همزن با سرعت 500 دور بر دقیقه نگهداری شد و در مرحله بعد به ظرف اتوكلاو براى انجام عمليات هيدروترمال به مدت 10ساعت در دمای C° 110 انتقال یافت. در مرحله پایانی محصول قهوهای رنگ به دست آمد و بعد از فیلتراسیون و چندین مرتبه شستشو با مخلوط آب دیونیزه شده و اتانول، در اون خشک شد. عملیات کلسیناسیون جهت حذف ماده فعال سطحی به مدت 5ساعت در کوره در دمای C[°]550 انجام گرفت.

2-2- مواد اولیه برای بررسی کاربرد این نانوکامپوزیت در جذب یونهای فلزی سنگین از محلول آبی

نمکهای مورد استفاده برای بررسی حذف یونهای فلزی سنگین شامل: نیترات نیکل (NiN₂O₆.6H₂O)، نیترات روی (Zn(NO₃)₂.6H₂O)، نیترات

¹ Aerosol

سرب ((Pb(NO₃)2,4H₂O) بنیترات کادمیوم (Cd(NO₃)2,4H₂O) و نیترات کروم pH میباشد. آزمایشهای جذب در دمای اتاق انجام شد. H محلول با استفاده از محلول HNO₃ و NO1 NaOH و0.1 NaOH مولار تنظیم گردید. در هر مرحله مقدار دقیق و مشخصی از جاذب به نمونهها اضافه شد و با سرعت 250 دور بر دقیقه در مدت زمان مشخص مخلوط گردید.

3- نتايج و بحث

در این بخش به تشریح کامل نتایج حاصل از آنالیزهای انجام شده، پرداخته می شود و کاربرد نانوکامپوزیت سنتز شده به عنوان جاذب یون های فلزی سنگین از محلول آبی 5تایی مورد بررسی قرار می گیرد.

به منظور بررسی ساختار کریستالی نانوکامپوزیت از آنالیز پراش سنجی اشعه ایکس استفاده شد. این آنالیز با استفاده از دستگاه BRUKER مـدل -D8 Advance با کاتد مسـی بـا طـول مـوج تـابش Å 1.54 = λ انجـام گرفت. سـاختار کریستالی نانوکامپوزیـت در زوایـای بـزرگ ⁰7-7=20 و زوایـای کوچک ²6-5.0=20 با سـرعت اسکن ⁰0.05 در هـر ثانیـه مـورد شناسـایی قرارگرفت.

برای نشان دادن گروههای عاملی تشکیل شده بر سطح نانوکامپوزیت از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مارک SHIMADZU مدل -FT-IR 4000cm، استفاده شد. آنالیز FT-IR نمونهها در ناحیه بین 400 تا ¹ 4000cm انجام گرفت. در این دستگاه انرژی فروسرخ به نمونه تابانده میشود، مقداری از این انرژی توسط نمونه جذب و مقداری از آن عبور میکند، در پایان مسیر باریکه نور به یک آشکارساز میرسد و با مقایسه شدت نور اولیه با نور رسیده به آشکار ساز در نهایت نتیجه آنالیز به صورت طیف جذبی یا عبوری نمونه در صفحه نمایش کامپیوتر نشان داده میشود.

ایزوترمهای جـذب-واجـذب نیتـروژن در 77K بـا اسـتفاده از دسـتگاه مـدل Belsorp-mini II، برای تعیین خواص فیزیکی ماننـد قطـر و حجـم حفـره و مساحت سطحی انجام گرفت. مساحت سطح ویـژه بـا اسـتفاده از روش BET محاسبه شد، حجم حفره با جذب نیتروژن در فشار نسبی 0.98 و توزیع اندازه حفره از ایزوترم واجذب با روش BJH تعیین گردید.

مورفولوژی و اندازه ذرات نانوکامپوزیتها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Hitachi مدل S-4160)، بررسی شد. این دستگاه به سبب باریکه الکترونی نازکتر نسبت به میکروسکوپهای الکترونی روبشی معمولی، دقت و قدرت تفکیک بیشتری دارد. همچنین، علاوه بر قابلیت بزرگنمایی بیش از سه میلیون برابر، تصاویری 3 تا 6 برابر واضحتر از معمولی ایجاد مینماید. بررسی خواص مغناطیسی نمونهها توسط مغناطیسسنج نمونه ارتعاشی (VSM)، انجام گرفت. اندازه گیری غلطت یونهای فلزی محلول توسط دستگاه طیف سنج جذب اتمی (اسپکتروفتومتر مدل -AA

3-1- شناسایی فازها و ساختمان حفرات نانوکامپوزیت اکسیدآهن/مزوپروس سیلیکا

الگوی پراش اشعه ایکس زاویه بزرگ با رنج 62 بین 7 تا °70 نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا//کسیدآهن در شکل 1 آورده شده است. دو ناحیه کاملاً مشخص دیده میشود. ناحیه گنبدی شکل شامل یک پیک پهن مرتبط به فاز مزوپروس سیلیکا میباشد. حضور این پیک پهن در رنج °10-°30 نشان

میدهد فاز مزوپروس سیلیکا به صورت آمورف ظاهر می شود و برای مشخص کردن ساختار حفرات آنها نیاز به آنالیز XRD در زوایای کوچک می باشد. در کار تحقیقاتی دیگران نیز فاز مزوپروس سیلیکا به صورت آمورف گزارش شده است [21]. در ناحیه دوم پیک ها به صورت کریستالی دیده می شوند که مربوط به فاز اکسیدآهن می باشد. مقایسه پیکها با کارتهای RDDستاندارد موجود نشان می دهد این پیکها مربوط به ساختار کریستالی اکسیدهای آهسن مگمایت (Fe₂O₃) یسا مگنتیست (Fe₃O4) اکسیدهای آهسن مگمایت (Fe₂O₅) یسا مگنتیست (Fe₃O4) می باشند(کارتهای شماره 1047-02 و 6863-03 به ترتیب برای مگمایت و می باشند(کارتهای شماره 1047-02 و 0583-30 به ترتیب برای مگمایت و می باشند. به دلیل شباهت ساختاری آن ها، متمایز کردن این دو اکسیدآهن می باشند. به دلیل شباهت ایکس مشکل می باشد و نیاز به بررسی جزئیات بیشتری دارد که در ادامه در این خصوص آنالیز تکمیلی انجام می شود. در شکل 1 برچسب زدن پیکهای XRD براساس مگمایت می باشد.

از آنجاییکه فاز مزوپروس سیلیکا به شکل آمورف ظاهر می شود برای تشخیص نوع ساختار، شکل حفرات و نشان دادن نظم شبکه حفرات از آنالیز پراش سنجی پرتو ایکس زاویه کوچک (0-7.5) استفاده شد. شکل 2 الگوی پراش سنجی اشعه ایکس زاویه کوچک نمونه را نشان می دهد. برای درک بهتر موضوع آنالیز پراش سنجی پرتو ایکس برای مزوپروس سیلیکای خالص نوع MCM-41 نیز در شکل 3 آورده شده است.

الگوی XRD مواد مزوپروس سیلیکا 41 – MCM شامل 3 پیک در 29 زیر 7° میباشد. این پیکها مربوط به صفحات کریستالی (100)، (110) و (200) میباشند. حضور این پیکها بر این نکته اشاره دارد که حفرات استوانهای مزوپروس سیلیکا به صورت کانالهای هگزاگونالی منظم آرایش یافتهاند [22]. با مقایسه نمودار نانوکامپوزیت با نمونه MCM-41 خالص چنین نتیجه گرفته میشود که تنها پیک اصلی مرتبط با صفحه کریستالی (100) شبکه هگزاگونال را نشان میدهد. از طرف دیگر شدت این پیک در نانوکامپوزیت نسبت به شدت پیکهای MCM-41 خالص کاهش مییابد، به طوریکه دو پیک کوچک مرتبط به صفحات کریستالی (100) و (200) ظاهر نمیشوند. کاهش شدت پیکها به حضور نانوذرات اکسیدآهن درون حفرات مزوپروس سیلیکا اشاره دارد.



Fig. 1 XRD pattern with high angle of mesoporous silica/iron oxide nanocomposite

شکل 1 الگوی پراش اشعه ایکس زاویه بزرگ نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا/ اکسیدآهن



Fig. 2 XRD patterns with low angle of mesoporous silica/iron oxide nanocomposite

شکل 2 الگوی پراش اشعه ایکس زاویه کوچک نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا/ اکسیدآهن



Fig. 3 XRD pattern of MCM-41 [23] شکل **3** الگوی پراش اشعه ایکس MCM-41 [23]

3-2- شناسایی گروههای سطحی

برای نشان دادن گروههای سطحی آنالیز FT-IR در ناحیه بین 400 و 4000 ¹ FT-IR نابو کامپوزیت مزوپروس سیلیکا/ ¹ cm⁻¹ انجام شده است. شکل 4 طیف FTIR نابو کامپوزیت مزوپروس سیلیکا/ اکسیدآهن را نشان می دهد. بانـدها در ¹⁻ 460 cm ¹ 570 cm در 570 cm در مگمایـت مـیباشـد. بانـد در ¹⁻ 600 مربـوط بـه ارتعاشـات FE-O-Fe در سیلانولهای سطحی میباشـد، کـه مشخصـهای از سیلیکا مزوپـروس است. ارتعاشات کششی متقارن و غیرمتقارن Si-O-Si (Si-O) بـه ترتیب در ¹⁻ cm و ¹⁻ 1095 واقع میشود. حضور ارتعاشـات O-Fe و Si-Co و مید

همچنین باند جذبی در ¹-m396 مربوط به پیوند C-O میباشد. علی رغم این باندها یک باند در ¹-1635 دیده میشود که معمولاً به گروه H-O-H آب نسبت داده میشود (ارتعاشات خمشی OH مولکولهای آب جـذب شـده) و باند جذبی در ¹⁻³-3425 میتواند بـه دلیـل ارتعـاش کشـش پیونـد O-H (ارتعاشات کششی آب جـذب شـده) مشـاهده شـود. بانـد جـذبی ضـعیفی در

cm⁻¹ میباشد. در توجیـه حضـور 200 میباشد. در توجیـه حضـور CO₂ و آب بیان شده است که احتمالاً CO₂ و آب در حین آزمایش از اتمسـفر جـذب شدهاند.

3-3- خواص مغناطيسي

نتیجه حاصل از آنالیز VSM نمونه سنتز شده در میدان مغناطیسی اعمالی و در دمای اتاق، در شکل 5 آمده است. مقادیر کم مغناطیس پسماند 0.7) (emu/g و پسماندزدا (Os 25) در نمونه سنتز شده نشان می دهد که این نانوکامپوزیت می تواند به راحتی با آهنربا یا اعمال میدان مغناطیسی از محلول جدا شود. در ضمن، مغناطیس پسماند بسیار کم، تراکم ذرات را بعد از اینکه آنها با میدان مغناطیسی اعمالی از محلول واکنش اصلی جدا می شوند، به مقدار زیادی کاهش می دهد. نانوذرات اکسیدآهن مگمایت در این نمونه رفتار سوپر پارامغناطیسی در دمای اتاق نشان می دهد.

اين نانوكامپوزيت، در ميدان خارجی نسبتاً پايين (حدود 30 3500) به مغناطيس اشباع میرسد، مقدار مغناطيس اشباع حدود 7.3 emu/g میباشد که از مقدار قابل انتظار برای بالک کريستال Fe₂O₃ - γ دور است (يعنی 73.5 (emu/g) [25]. دليل اين اختلاف حضور فاز مزوپروس سيليکا غيرمغناطيسی در کنار فاز اکسيدآهن مگمايت میباشد، که چون به صورت پوشش، نانوذرات اکسيدآهن را میپوشاند، موجب کاهش مقدار مغناطيس اشباع اين نانوکامپوزيت نسبت به مگمايت خالص میشود.



Fig. 4 FTIR spectra of mesoporous silica/iron oxide nanocomposite

شكل 4 طيف FTIR نانوكاميوزيت مزويروس سيليكا/ اكسيدآهن



Fig .5 Magnetic hysteresis curve of mesoporous silica/iron oxide nanocomposite at room temperature منحنی هیسترزیس مغناطیسی نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا//کسیدآهن اندازه گیری شده در دمای اتاق

1016

4503001500110 r_p/nm

Fig. 7 Pore diameter distribution by BJH method of mesoporous silica/iron oxide nanocomposite شکل 7 نمودار توزیع اندازه حفرات (BJH) نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا//کسیدآهن

1-4-3 محاسبه ضخامت دیواره حفره نمونه سنتز شده پارامتر شبکه و ضخامت دیواره حفره با روابط 1 و 2 تعریف می شود [26].

 $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$

ao: پارامتر شبکه (فاصله تکرارشونده بین مراکز دو حفره) [27] d: فاصله صفحات D_d: اندازه حفره t: ضخامت دیواره حفره

(1)

در شکل 2 یک پیک در 1.8=20 ظاهر شده است. این پیک مربوط به صفحه (100) شبکه هگزاگونال با فاصله صفحات 4.86nm میباشد. پارامتر شبکه 5.62nm به دست آمد. ضخامت دیواره حضره این نمونه حدود 2.04nm محاسبه شد.

3-3- بررسی مورفولوژی ذرات نانوکامپوزیت و تخمین اندازه ذرات

ارزیابی مورفولوژی سطح ذرات نانوکامپوزیت با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) انجام شد. لایه نازکی از پودرها بر روی پایه فولادی چسبانده شد، سپس توسط لایه نازکی از طلا پوشش داده شد و تصویربرداری انجام گرفت. با توجه به اینکه نانوذرات در محدوده زیر 100 نانومتر توسط دستگاه SEM به وضوح قابل تشخیص نیستند، بنابراین تشخیص جداگانه فاز مزویروس سیلیکا از اکسیدآهن توسط این آنالیز کار مشکلی است.

در شـكل 8 تصاوير FE-SEM نانوكامپوزيت اكسـيدآهن/مزوپروس سـيليكا آمـده اسـت. ايـن تصـاوير مورفولـوژى كـروى اسـفنجى و يكنواخـت ايـن نانوكامپوزيت را تاييد مىكند.

3-6- بررسی نتایج کاربرد نانوکامپوزیت سنتز شده در جذب یونهای فلزی سنگین از محلول آبی

اثر پارامترهای متغیر بر درصد حذف بررسی شد و نتایج نشان می دهد با افزایش pH، زمان تماس و دوز جاذب درصد حذف یون های فلزی افزایش می یابد. 3-4- آناليز جذب–واجذب گاز نيتروژن

نمودار ایزوترم جذب-واجـذب گازنیتروژن نمونـه سـنتز شده در شـکل 6 و نمودار مربوط به توزیع اندازه حفرات در شکل 7 آورده شدهاند. نمودار ایزوتـرم جذب-واجذب نیتروژن نمونه مطابق با ایزوترم جذب نوع 4 آیوپاک است کـه به ترکیبات مزوپروس اختصاص دارد. دراین نمودار، در فشـارهای نسـبی کـم، مقـدار جـذب بـا یـک شـیب یکنواخـت بـالا مـیرود کـه مربـوط بـه جـذب مولکولهای 2N بر سطح داخلی مزوپروس از طریق جذب تـک لایـه و جـذب چند لایه می باشد. در فشارهای نسـبی حـدود 2.5 تـا 5.0، جـذب بـه طـور ناگهانی افزایش می یابد که ناشی از پرشدن مزوپرها از مولکولهای گازی است و این منطقه، منطقه تراکم مویین نامیـده میشود. در فشـار نسـبی بـالا در منحنی حلقه هیسترزیس وجود دارد، مربوط به آگلومره شـدن حفـرات است که به دلیل وجود گی^۰ بین دانهها ایجاد میشود [26].

حلقه هیسترزیس که به دلیل فرآیندهای متفاوت بین جذب و واجذب مواد مزوپروس میباشد، بسیار وابسته به ساختار حفره ماده مزوپروس است. بنابراین ساختار حفره ماده مزوپروس میتواند از شکل حلقه هیسترزیس تخمین زده شود. طبق آیوپاک حلقههای هیسترزیس دارای شکلهای مختلفی هستند، که در اینجا حلقه هیسترزیس نوع H1 میباشد، حلقه نوع H1 مربوط به مواد مزوپروس با حفرات استوانهای شکل یا حفرات با اندازه بسیار یکنواخت میباشد [22]. این حفرات استوانهای از طرفین انتهای باز دارند. همچنین باریک بودن حلقههای هیسترزیس در این نمودار نشان میدهد که سیستم متخلخل اساساً از مزوپروس با توزیع اندازه باریک حفرات تشکیل شده است. نتایج حاصل از آنالیز H3H که مربوط به توزیع اندازه حفرات است و در ادامه آورده میشود، این نتیجه را تایید میکند.

در این نانوکامپوزیت که فاز مزوپروس سیلیکا به طور منظم تشکیل شده است، توزیع اندازه حفرات نیز باریک میباشد.

همانگونه که در شکل 7 مشاهده می شود، نتایج حاصل از BET، سطح ویژه و میانگین قطر و حجم کل حفرات برای نمونه سنتز شده به ترتیب برابر 461m²/g، 3.58nm ،461m²/g



Fig. 6 N_2 adsorption–desorption isotherms of mesoporous silica/iron oxide nanocomposite

شکل 6 نمودار ایزوترم جذب-واجذب N₂ برای نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکالاکسیدآهن

1017



Fig. 8 FESEM images of mesoporous silica/iron oxide nanocomposite with a high and b low magnifications شکل 8 تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت مزوپروس سیلیکا\/کسیدآهن (a) بزرگنمایی بیشتر و (b) بزرگنمایی کمتر

در تمامی مراحل، پس از اختلاط در زمان تعیین شده، محلولهای حاوی جاذب از کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت کروم، سرب، کادمیوم، روی و نیکل در محلول عبوری توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل AA-680 به ترتیب در طولموجهای 357.9، 228.8 213.9 و 232 نانومتر انجام گرفت.

1-6-3- بررسی نتایج تاثیر pH محلول بر درصد حذف

اثر PH بر میزان جذب در چهار pH مختلف مورد بررسی قرار گرفت. 4 نمونه با غلظت یکسان نسبت به هر یون فلزی (5mg/l) و HPهای مختلف 1.5، 2.5 و 5 تهیه شد. آزمایشها با شرایط مقدار جاذب ثابت (0.08 گرم)، دمای اتاق و سرعت اختلاط 250 دور بر دقیقه به مدت 30 دقیقه انجام گرفت. سپس با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد و توسط دستگاه طیف سنجی جذب اتمی عدد جذب هر کدام گرفته شد.

همانطور که در شکل 9 مشاهده می شود، با افزایش pH محلول از 1.5 تا 5. درصد حذف افزایش یافته و به این معنی است که جذب یون های فلزی وابسته به pH محلول میباشد. در کار تحقیقاتی حیدری و همکارانش [28] نیز، همین نتیجه برای حذف یونهای نیکل، کادمیوم و سرب از محلول آبی 3تایی، به دست آمد. برای تمامی یونهای فلزی مورد بررسی بیشترین درصد حذف در pH برابر با عدد 5، رخ داده است. در این pH درصد حذف یون های نيكل، روى، كادميوم، كروم و سرب از محلول آبى 5تـايى بـه ترتيـب 29، 48، 25، 60 و % 84 محاسبه شد. دليل افزايش درصد حذف با افزايش pH، رقابت بین ⁺H و یونهای مثبت فلزی می اشد. در pH پایین، سطح جاذب توسط مقادیر زیادی از یونهای ⁺H احاطه میشود، بنابراین نزدیک شدن یونهای مثبت فلزی بر سطح جاذب کاهش می یابد. در حالیکه با افزایش pH، به دلیل کاهش یونهای ⁺H، تعداد یونهای مثبت فلزی بیشتری بر سطح جاذب جذب شده و درصد حذف این یونها از محلول آبی افزایش می یابد. هرچه بار منفى سطح جاذب بيشتر باشد، نرخ حذف يون هاى فلزى از محلول، سریعتر خواهد بود. بنابراین pH محلول از اهمیت زیادی در حذف یونهای فلزى توسط جاذب برخوردار است.

3-6-3- بررسی نتایج تاثیر زمان تماس بر درصد حذف

در این مرحله زمان اختلاط متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شدند. میزان جذب یونهای فلزی موردنظر در زمانهای 20، 30، 40 و 50 دقیقه و با شرایط ثابت مقدار جاذب 0.08 گرم، pH بهینه (5)، دمای اتاق و سرعت اختلاط 250 دور بر دقیقه بررسی شد.



Fig. 9 Effect of pH solution on removal rates of Ni(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III), and Pb(II) ions (adsorbent dosage of 0.08 g and contact time of 30 min)

شکل 9 اثر pH محلول بر درصد حذف یونهای نیکل، روی، کادمیوم، کروم و سرب (0.08 گرم جاذب و زمان تماس 30 دقیقه)

نتایج حاصل در شکل 10 نشان داده شد. همانطور که مشاهده می شود برای هر 5 یون فلزی بیشترین درصد حذف در زمان 50 دقیقه رخ داده است. در این مدت زمان (pH=5) درصد حذف یون های نیکل، روی، کادمیوم، کروم و سرب از محلول آبی 5 تایی به ترتیب 50، 66، 47، 85 و 95% محاسبه شد.

3-6-3- بررسی نتایج تاثیر دوز جاذب بر درصد حذف

برای 5H=5 و زمان تماس 50 دقیقه، 0.08 گرم جاذب در نظر گرفتـه شـد، سپس برای 0.16 و 0.32 گـرم جـاذب در همـان pH و زمـان تمـاس، آنـالیز جذب تکرار شد. همانطور که در شکل 11 مشاهده مـیشـود، بـا افـزایش دوز جاذب تا 0.16 گرم، درصد حذف به دليـل افـزايش تـداخل بـین مکـانهـای اتصال در دوز بالاتر جاذب يا کـم بـودن (ناکـافی بـودن) يـونهـای فلـزی در محلول نسبت به مکانهای اتصال در دسترس، افزايش يافته، از 0.16 تا 0.32 تقريباً بدون تغيير است. در دوز جـاذب 0.16 گـرم (5=pH و 50=5 دقيقـه) درصد حذف يونهای نيکـل، روی، کـادميوم، کـروم و سـرب از محلـول آبـی 5تايي به ترتيب 53، 70، 16، 89 و 9.95% محاسبه شد.



Fig. 10 Effect of contact time on removal rates of Ni(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III) and Pb(II) ions (adsorbent dosage of 0.08 g and pH = 5.0) شکل 10 اثر زمان تماس بر درصد حذف یونهای نیکل، روی، کادمیوم، کروم و سرب (pH=5 رمان 20.0 گرم و H=5) (دوز جاذب 0.08 گرم و D.08)

Bioimaging and Magnetic Energy Storage", Chemical Society Reviews, Vol. 38, pp. 2532–2542, 2009.

- [4] Gupta, V.K., Agarwal, Sh. and Saleh, T. A., "Chromium Removal by Combining the Magnetic Properties of Iron Oxide with Adsorption Properties of Carbon Nanotubes", water research Vol. 45, pp. 2207-2212, 2011.
- [5] Fattahi, H., Koselou, M. and Oskoei, Y. M., "Selective Separation and Removal of Toxic Heavy Metal Ions from Water by Magnetic Ion-imprinted Nano Polymers", In Persian, Polymerization, Vol. 6, No. 4, pp. 20-35, 2016.
- [6] Koo, B., Xiong, H., Slater, M. D., Prakapenk, V. B., Balasubramanian, M., Podsiadlo, P., Johnson, Ch. S., Rajh, T. and Shevchenko, E. V., "Hollow Iron Oxide Nanoparticles for Application in Lithium Ion Batteries", Nano Letters, Vol. 12, pp. 2429–2435, 2012.
- [7] Cuong, N. D., Khieu, D. Q., Hoa, T. T., Quang, D. T., Viet, P. H., Lam, T. D., Hoa, N. D. and Hieu, N. V., "Facile Synthesis of a-Fe₂O₃ Nanoparticles for High-Performance CO Gas Sensor", Materials Research Bulletin, Vol. 68, pp. 302–307, 2015.
- [8] Ghasemi, E., Ziyadi, H., Afshar, A. M. and Sillanpää, M., "Iron Oxide Nanofibers: A New Magnetic Catalyst for Azo Dyes Degradation in Aqueous Solution", Chemical Engineering Journal, Vol. 264, pp. 146–151, 2015.
- [9] Kong, A., Wang, H., Li, J. and Shan, Y., "Preparation of Super Paramagnetic Crystalline Mesoporous γ-Fe2O3 with High Surface", Materials Letters, 62, pp. 943-945, 2008.
- [10] Mitra, A., Vázquez-Vázquez, C., López-Quintela, M. A., Paul B. K. and Bhaumik, A., "Soft-Templating Approach for the Synthesis of High Surface Area and Superparamagnetic Mesoporous Iron Oxide Materials", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 131, pp. 373–377, 2010.
- [11] Wang, X., Lin, K. S. K., Chan, J. C. C. and Cheng, S., "Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials", The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, pp. 1763-1769, 2005.
- [12] Razeghi, N., Hashemi, S.H., Jadidi, Kh and Aghapoor, K., "Performance of Mesopore MCM-41 with a Nanoporous Structure in Removing Phenol from Water", In Persian, Journal of Water and Wastewater, Vol. 25, No. 94, pp. 1-9, 2013.
- [13] Kamani, H., Panahi, A. H., Ashrafi, S. D., Kord Mostafapour, F. and Omrani Gargari, N. S., "Efficiency Evaluation Mesopore Sillica Nanoporous Materials in Removal of Cephalexin from Aqueous Solution by Response Surface Methodology", In Persian, Iranian Journal of Health and Environment, Vol. 10, No. 3, pp. 349-362, 2017.
- [14] Kumar, P. and Guliants, V. V., "Periodic Mesoporous Organic– Inorganic Hybrid Materials: Applications in Membrane Separations and Adsorption", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 132, pp. 1–14, 2010.
- [15] Kim, Y.C., Jeong, J.Y., Hwang, J.Y., Kim, S.D., Yi, S.C. and Kim, W.J., "Incorporation of Heteropoly Acid, Tungstophosphoric Acid within MCM-41 via Impregnation and Direct Synthesis Methods for the Fabrication of Composite Membrane of DMFC", Journal of Membrane Science, Vol. 325, pp. 252–261, 2008.
- [16] Morales, M. A., Mascarenhas, A. J.S., Gomes, A. M. S., Leite, C. A.P., Andrade, H. M. C., de Castilho, C. M. C. and Galembeck, F., "Synthesis and Characterization of Magnetic Mesoporous Particles", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 342, pp. 269-277, 2010.
- [17] Wang, Ch., Ao, Y., Wang, P., Qian, J., Hou, J. and Zhang, S., "A Simple Method for Preparation of Superparamagnetic Porous Silica", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 493, pp. 410–414, 2010.
- [18] Chen, X., Lam, K. F. and Yeung, K. L., "Selective Removal of Chromium from Different Aqueous Systems Using Magnetic MCM-41 Nanosorbents", Chemical Engineering Journal, Vol. 172, pp. 728–734, 2011.
- [19] Egodawatte, Sh., Datt, A., Burns, E. A. and Larsen, S. C., "Chemical Insight into the Adsorption of Chromium(III) on Iron Oxide/Mesoporous Silica Nanocomposites", Langmuir, pp. 1-10, 2015.
- [20] Mueller, P. S., Parker, C. P. and Larsen, S. C., "One-pot synthesis of iron oxide mesoporous silica core/shell nanocomposites",



Fig. 11 Effect of adsorbent dose on removal rates of Ni(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III) and Pb(II) ions (contact time of 50 min and pH = 5) شكل 11 اثر دوز جاذب بر درصد حذف يونهاى نيكل، روى، كادميوم، كروم و سرب (زمان تماس 50 دقيقه و PH=5)

3-6-4 محاسبه ظرفيت جذب تعادلي جاذب

مقادیر حداکثر ظرفیت جذب یونهای نیکل، کروم، کادمیوم، روی و سرب، در جذب اجزای 5تایی توسط نانوکامپوزیت سنتز شده برای شرایط آزمایشگاهی موجود در این تحقیق، به ترتیب 3.12، 5.39، 2.93، 4.08 و 5.93mg/g بـه دست آمده است.

4- نتیجهگیری

در این کار تحقیقاتی نانوکامپوزیت اکسیدآهن/مزوپروس سیلیکا با روش هیدروترمال سنتز شد، آنالیزهای مختلف انجام گرفت و کاربرد نمونه سنتز شده در حذف یونهای فلزی سنگین از محلول آبی بررسی شد. نتایج حاصل از این پژوهش به طورکلی به صورت زیر میباشد:

 در آنالیز پراش سنجی اشعه ایکس حضور فازهای مزوپروس سیلیکا و اکسیدآهن تایید شدند.

 2. نانو کامپوزیت سنتز شده دارای مساحت سطحی بالا (461.19 m2/g) ، حجم کل حفرات 0.4128cm3/g، میانگین قطر حفره 3.58nm، توزیع باریک اندازه حفرات و رفتار سوپرپار امغناطیسی می باشد.

8. بیشترین درصد جذب یونهای فلزی سنگین در شرایط FH=5 ، FH=5 ، E=50 م. 2 دقیقه و 0.16 W=0 انجام شد. درصد حذف یونهای نیکل، روی، کادمیوم، کروم و سرب از محلول آبی 5تایی به ترتیب 53، 79، 61، 89 و 99.5% به دست آمدند.

5- مراجع

- Hofmann, A., Thierbach, S., Semisch, A., Hartwig, A., Taupitz, M., Ruhl, E. and Graf, Ch., "Highly Monodisperse Water-Dispersable Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications", Journal of Materials Chemistry, Vol. 20, pp. 7842–7853, 2010.
- [2] Ahmadi, R. and Shaeri, M. H., "Synthesis and Application of Iron Oxide Nanoparticles Coated with Iodine for Dual Medical CT-MRI Imaging", In Persian, Journal of Nanomaterials, Vol. 9, No. 30, pp. 121-129, 2017.
- [3] Frey, N. A., Peng, Sh., Cheng, K. and Sun, Sh., "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Applications in

Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 204, pp. 173–179, 2015.

- [21] Surowiec, Z., Wiertel, M., Budzynski, M., Sarzynski, J. and Goworek, J., "Magnetite Nanowires in MCM-41 Type Mesoporous Silica Templates", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354, pp. 4271–4274, 2008.
- [22] Wang, Y., Ren, J., Liu, X., Wang, Y., Guo, Y., Guo, Y. and Lu, G., "Facile Synthesis of Ordered Magnetic Mesoporous γ-Fe₂O₃/SiO₂ Nanocomposites with Diverse Mesostructures", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.326, pp. 158–165, 2008.
- [23] Sheng, X., Gao, J., Han, L., Jia, Y. and Sheng, W., "One-Pot Synthesis of Tryptophols with Mesoporous MCM-41 Silica Catalyst Functionalized with Sulfonic Acid Groups", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 143, pp. 73–77, 2011.
- [24] Sen, T. and Bruce, I. J., "Mesoporous Silica-Magnetite Nanocomposites: Fabrication, Characterization and Applications in Biosciences", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 120, pp. 246–251, 2009.
- [25] Darezereshki, E., "One-Step Synthesis of Hematite (α-Fe₂O₃) Nano-Particles by Direct Thermal-Decomposition of Maghemite", Materials Letters, Vol. 65, pp. 642–645, 2011.
- [26] Yang, H., Deng, Y. and Du, Ch., "Synthesis and Optical Properties of Mesoporous MCM-41 Containing Doped TiO2 Nanoparticles", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 339, pp. 111–117, 2009.
- [27] Sener, C., Dogu, T. and Dogu, G., "Effects of Synthesis Conditions on the Structure of Pd Incorporated MCM-41 Type Mesoporous Nanocomposite Catalytic Materials with High Pd/Si Ratios", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 94, pp. 89– 98, 2006.
- [28] Heidari, A., Younesi, H. and Mehraban, Z., "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a Ternary Aqueous Solution by Amino Functionalized Mesoporous and Nano Mesoporous Silica", Chemical Engineering Journal, Vol. 153, pp. 70–79, 2009.