

Synthesis and study of some physicochemical properties of a new double layered hydroxide sorbent

Anbia, M., and Gholamy, H.
Iran University of Science and Technology
Mranbia@yahoo.com

Key Words : *double layered hydroxides, pillared compounds, thermal interaction, p-toluensulfonate.*

Abstract: Double Layered Hydroxides (DLH_s) or anionic clays have been extensively used in various fields as heterogeneous catalysts, sorbents, anionic exchangers and so on. In this research Double Layered Hydroxides pillared with carbonate and p-toluensulfonate anions were generated by coprecipitation of concentrated aqueous solutions of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectively with concentrated basic solutions of sodium carbonate and p-toluensulfonic acid at room temperature. DLH-oxides (DLO) of each compound was prepared with a special thermal programming. In another part of this research, thermal interaction was used to prepare the pillared DLH and DLO with p-toluensulfonic acid. Comparison of the size of interlayer intervals of DLH and pillared DLH (or DLO) shows that both coprecipitation and thermal methods were successful in intercalating of p-toluensulfonic acid.

پژوهشی

سنتز و مطالعه برخی خواص فیزیکی و شیمیایی یک جاذب هیدروکسیدی جدید

منصور انبیاء - حسن غلامی

دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله ۱۳۷۹/۱۱/۱۲ دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۰/۱۲/۶)

چکیده: هیدروکسیدهای دو لایه‌ای (DLH_s) که زیر عنوان ترکیبات رسی آنیونی نیز شناخته شده‌اند، دارای کاربردهای وسیعی در زمینه‌های مختلف از جمله سنتز کاتالیزورهای غیر همگن، مواد جاذب، مبادله کننده‌های آنیونی، و ... هستند. در این بررسی از هم‌رسوبی محلول آبی غلیظ آلومینیوم نترات ۹ آبه و منیزیم نترات ۶ آبه با محلولهای بازی غلیظ کربنات سدیم بی آب و پاراتولوئن سولفونیک اسید تک آبه، ترکیبات DLH ستوندار شده به وسیله آنیون کربنات و پاراتولوئن سولفونات تک آبه به دست آمدند. همچنین با استفاده از یک برنامه دمایی خاص، DLO ($DLH - Oxide$) مربوط به هر یک از این ترکیبات تهیه گردید در بخش دیگری از این بررسی از برهم کنش گرمایی DLH و DLO با پاراتولوئن سولفونیک اسید تک آبه، DLH و DLO ستوندار سنتز شدند. مقایسه اندازه فواصل بین لایه‌ای (d_{003}) حاصل از DLH و DLO تنها با مقادیر مربوط به نوع ستوندار شده این ترکیبات، نفوذ مولکول پاراتولوئن سولفونیک اسید تک آبه را در ساختار بین لایه‌ای آنها چه به روش هم‌رسوبی و چه از طریق گرمایی تأیید می‌کند.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسیدهای دو لایه‌ای، اثر حافظه، ترکیبات ستوندار، جاذب، پاراتولوئن سولفونیک اسید و برهم کنش گرمایی.

مقدمه

هیدروکسیدهای دو لایه‌ای ^(۱) (DLH) ترکیباتی از دو نوع هیدروکسید فلزی هستند. برخلاف بیشتر هیدروکسیدهای معمولی نظیر آلومینیوم، ترکیبات DLH در واقع ترکیباتی دو فلزی با اجزای بین لایه‌ای واکنش پذیر بوده و همین امر منشاء رفتارهای شیمیایی این ترکیبات محسوب می‌شود [۱ و ۲]. خصوصیات واکنش پذیری فضای بین لایه‌ای و پایداری گرمایی بالای ترکیبات DLH سبب شده است تا این ترکیبات به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن، ترکیبات جاذب، مبادله کننده‌های یونی، و... در صنعت به شدت مورد توجه قرار گیرند [۲].

از لحاظ ساختاری ترکیبات DLH شبه - هیدروتالست دارای ساختار بلورین هشت وجهی است که از همدارایی شش گروه OH با کاتیونهای فلزی M(II) و M(III) که شباع یونی مشابه دارند شکل گرفته‌اند. واحدهای ساختاری هشت وجهی حاصل، از طریق اتصال لبه‌های مشترک خود با واحدهای دیگر تشکیل ورقه‌های دو بعدی را می‌دهند و آنگاه ورقه‌های حاصل از طریق برقراری پیوند هیدروژنی بین گروههای هیدروکسیل ورقه‌های مجاور توسعه پیدا می‌کنند. عموماً این ترکیبات را زیر عنوان ترکیبات "شبه بوراسیت" ^(۲) توصیف می‌کنند.

جایگزین شدن کاتیونهای سه ظرفیتی نظیر Al(III) به درون لایه‌های منیزیم هیدروکسید، بار الکتریکی (+۲) را در دو لایه بوجود می‌آورد (یک بار مثبت در هر لایه) که به منظور حفظ حالت الکتریکی خنثی، آنیونهای موازنه کننده بار نظیر NO_3^- و CO_3^{2-} در بین لایه‌های این ترکیبات جایگزین می‌شوند. نواحی بین لایه‌ای علاوه بر آنیونها حاوی مولکولهای آب نیز هست، و آنیونی که در طبیعت به مراتب بیشتر یافت می‌شود آنیون کربنات است. لذا ترکیبات هیدروتالست طبیعی اغلب حاوی این آنیون در فضای بین لایه‌ای هستند.

مطالعات انجام شده به روش NMR نشان می‌دهد که ذرات بین لایه‌ای از طریق پیوندهای هیدروژنی به هیدروکسیلهای فلزی لایه‌ها متصلند. همچنین این مطالعات نشان می‌دهند که پیوندهای هیدروژنی مذکور با سرعت ثابتی شکسته شده و دوباره شکل می‌گیرند و مولکولهای آب بین لایه‌ای در یک حالت تحرک و شارش پیوسته قرار دارند. تعداد پیوندهای هیدروژنی خالص موجود در ناحیه بین دولایه، ساختار سه

بعدی بسیار پیچیده‌ای را به وجود می‌آورد [۲]. تعداد آنیونهای قابل تعویض در درون یک ساختار دو لایه DLH به چگالی بار الکتریکی موجود بر روی لایه‌های میزبان (پذیرنده یون) بستگی دارد [۱].

هدف اصلی از بررسی شیمی ترکیبات DLH جایگزینی آنیونهای جدید در نواحی بین لایه‌ای این ترکیبات است. یعنی سنتز ترکیباتی از DLH که یونهای بین لایه‌ای آنها از نوع CO_3^{2-} است. وقتی که آنیون بین لایه‌ای اصلی در جریان یک واکنش جابجایی تعویض می‌شود DLH حاصل را "ستوندار"^(۱) می‌گویند [۱ و ۳ و ۴]. مطالعات انجام شده نشان می‌دهند که تکلیس سریع ترکیبات DLH در هوا سبب افزایش ظرفیت مبادله آنها شده و ترکیبات فعالی زیر عنوان "DLO"^(۲) را به وجود می‌آورد. فعالیت بالای ترکیبات DLO از تغییر آرایش هشت وجهی ترکیبات DLH به آرایش چهار وجهی ریشه می‌گیرد. ترکیبات DLO نسبت به محلولهای آنیونها بسیار فعال بوده و در اثرآگیری دوباره به ساختار اولیه DLH بر می‌گردند که این خاصیت را زیرعنوان "اثر حافظه"^(۳) می‌شناسند.

اثر حافظه این امکان را به شیمیدانها می‌دهد تا ترکیبات DLH ستوندار با ذرات بین لایه‌ای متنوع ایجاد نمایند [۳ تا ۱۴]. برای ستوندار کردن ترکیبات DLH، ترکیبات و یونهای مختلفی از جمله اکسیدهای چند هسته‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱ و ۳ و ۴].

راهبردی که در مراجع برای تهیه این ترکیبات تشریح شده است از این واقعیت سرچشمه می‌گیرد که آنیونهای نظیر Cl^- و NO_2^- به طور چشمگیری نسبت به آنیونهای مثل کربنات آسانتر جابجا می‌شوند [۱]. یکی از محدودیتهای "روشهای تر"^(۴) این است که اغلب لازم است تا گاز CO_2 را از تجهیزات مورد استفاده در واکنش دورکنیم. ضمن اینکه این روش تنها در مورد مهمانهای (ذرات بین لایه‌ای) مناسب است که در حلال مورد استفاده محلول باشند [۱۵].

به منظور دستیابی به محصولات با ساختار بلوری بهتر و توسعه روشهایی که در آنها سرعت جایگزینی ذرات بین لایه‌ای قابل کنترل باشد، واکنش مستقیم بین ترکیب مهمان و ماده شبه هیدروکسید $\text{Mg}|\text{AlCo}_2$ می‌تواند مورد بررسی و مطالعه

قرارگیرد. در این شیوه مواد واکنش دهنده را به شدت با هم مخلوط کرده و در دمای مخلوط، آنها را به آهستگی تا ۲۰ الی ۳۰ °C بالای نقطه ذوب ماده مهمان و در مجاورت هوا افزایش می دهند و اجازه داده می شود تا واکنش دهنده ها به مدت چندین ساعت در این دما باقی مانده تا به حالت تعادل برسند. چنین واکنشی می تواند در فصل مشترک بین واکنش دهنده ها صورت گیرد، و به زمان کافی و مناسبی نیازمند است تا ذرات متحرک مهمان به درون نواحی بین لایه ای DLH میزبان نفوذ کنند. همچنین مولکولهای آب بین لایه ای و هر آنچه که در فضای بین لایه ای شکل گرفته، ممکن است از طریق کانالها و خلل و فرجهای موجود در نواحی بین لایه ای بدون اعمال هیچ نوع نیروی مخربی به لایه های بلوری، خارج شوند. بنابراین لایه های بلوری DLH میزبان از هر نوع تخریبی محافظت می شوند. چنین فرایندی را "واکنش گرمایی" یا "برهم کنش گرمایی"^(۱) می گویند.

تحقیق ارائه شده شامل دو بخش است، در بخش نخست با استفاده از روش همرسوبی و با به کارگیری محلول آبی و غلیظ آلومینیم نیترات ۹ آب و منیزیم نیترات ۶ آب و واکنش تدریجی آن با محلول بازی غلیظ کربنات سدیم و پاراتولوئن سولفونیک اسید، ترکیب هیدروکسیدی دو لایه با آنیونهای بین لایه ای (ستونهای) کربنات و پاراتولوئن سولفونیک اسید تهیه گردید. سپس با استفاده از یک برنامه دمایی خاص و یک کوره مجهز به سیستم تنظیم دمای خودکار، اکسید ترکیب دو لایه (DLO) تهیه گردید. در بخشهای دیگر مخلوطهای همگن جداگانه ای از پاراتولوئن سولفونیک اسید تک آب با DLH و DLO تهیه و در یک کوره با برنامه دمایی خاصی گرما داده شد، تا برهم کنش گرمایی بین آنها صورت گیرد. سپس نمونه های حاصل پس از جداسازی و شستشو، خشک گردید.

برای تأیید برهم کنش بین پاراتولوئن سولفونیک اسید با DLH و DLO از روشهای پرتونگاری پرتو X و آنالیز گرمایی استفاده شد. هدف ما از به کارگیری الگوهای XRD در این بررسی صرفاً اندازه گیری فواصل بین لایه ای (d.o) ترکیبات سنتز شده بود، تا با استناد به آن نشان دهیم که آیا طی دو فرایند گرمایی و همرسوبی، امکان جایگزینی مولکولهای پاراتولوئن اسید در فضای بین لایه ای ترکیب مورد نظر

وجود داشته است یا خیر. داده‌های حاصل از آنالیز گرمایی نمونه‌ها نیز صرفاً به منظور تأیید نتایج حاصل از پرتونگاری پرتو X مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

بخش تجربی

الف - مواد و وسایل مورد استفاده

آلومینیوم نترات ۹ آبه ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، منیزیم نترات ۶ آبه ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سدیم کربنات بدون آب (Na_2CO_3)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، و پاراتولون سولفونیک اسید تک آبه $\text{P}-(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4(\text{HSO}_3)) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، همه از شرکت Merck تهیه شده و بدون هیچ نوع خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. آب مقطر دوبار تقطیر یون زدایی شده برای تهیه محلولها و شستشوی رسوبها مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه مرکزگریز با مشخصات ($\text{Germany Roto- uniII-B.H.G} - \text{Max.} 3750 \text{ min}^{-1}$) و دستگاه XRD مورد استفاده از نوع D - 500 مدل SIEMENS، و دستگاه TGA از نوع STA 1500-Rhemetnic scientific بوده‌اند.

ب - آزمایشها

روش هم‌رسوبی برای تهیه DLH Co^۲

مقدار ۸۵/۴۷ گرم (۰/۳۳۳ مول) منیزیم نترات ۶ آبه ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و ۶۲/۵۲ گرم (۰/۱۶۶ مول) آلومینیوم نترات ۹ آبه ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) را در ۲۳۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده حل کردیم و محلول حاصل را قطره قطره و در طول ۳ ساعت به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده حاوی ۴۶/۷۰ گرم (۱/۱۶ مول) سود گرم (۰/۹۴ مول) کربنات سدیم بدون آب اضافه کردیم در طول مدت افزایش محلول بالا به محلول بازی کربنات سدیم، دمای محیط واکنش در حد دمای محیط (کمتر از 30°C) حفظ گردید، و محلول حاصل به شدت بهم زده می‌شد. دوغاب حاصل از واکنش به مدت ۱۸ ساعت همراه با همزدن شدید در دمای 63°C نگهداری شد. ماده شبه بلوری و شیری رنگ حاصل از این مرحله طی ۲ ساعت تا دمای محیط سرد گردید. ماده سرد شده حاصل را پس از مرکزگریزی کردن و شستشو، خشک، و الک کردن (بالک مش ۶۰) به صورت پودر نرم سفیدی در آورده تا برای مطالعات ساختاری (پرتونگاری پرتو X) و... مورد استفاده قرار گیرد.

روش هم‌سویی برای تهیه DLH ستوندار شده با پاراتولون سولفونیک اسید تک آبه

مقدار ۴۲/۷۳۵ گرم (۰/۶۶ مول) منیزیم نیترات ۶ آبه و ۳۱/۲۶۰ گرم (۰/۰۸۳ مول) آلومینیوم نیترات ۹ آبه را در ۱۱۵ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده حل کرده و محلول حاصل قطره قطره در مدت ۳ ساعت به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده حاوی ۸۹/۴ گرم (۰/۴۷ مول) پاراتولون سولفونیک اسید تک آبه و ۴۲/۰۰ گرم (۱/۰۵ مول) سود اضافه کردیم. ضمن اینکه دمای محیط (کمتر از ۳۵ °C) حفظ شده بود، محلول حاصل را نیز به شدت و به کمک یک همزن الکترومکانیکی به هم زدیم. دوغاب شکلاتی رنگ حاصل به مدت ۱۸ ساعت و در دمای ۶۳ °C به شدت به هم خورده و در مدت ۲ ساعت تا دمای محیط سرد گردید. نمونه حاصل از سرد شدن را پس از مرکزگریزی، شستشو، خشک و الک کردن (با الک مش ۶۰)، به صورت پودر نرم و قهوه‌ای رنگی درآورده تا برای مطالعات ساختاری (پرتو نگاری پرتو X و...) مورد استفاده قرار گیرد.

تهیه DLO (DLH - Oxide) از ترکیبات DLH سنتز شده

در حدود ۲ گرم از هر یک از ترکیبات DLH سنتز شده در مراحل قبل (DLH حاوی کربنات و DLH حاوی پاراتولون سولفونیک اسید) را جداگانه در کروزه‌های چینی ریخته و سپس کروزه‌ها در یک کوره با قابلیت برنامه ریزی دمایی قرار داده شدند. برنامه دمایی کوره‌ها طوری تنظیم شد تا دمای نمونه‌ها با سرعت ۱ °C/min از دمای محیط به ۵۰۰ °C برسد و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰۰ °C ثابت نگهداری شده، آنگاه با سرعت ۱ °C/min به دمای محیط رسید. در این فرایند دمایی ترکیبات DLH مورد استفاده به ترکیب DLO متناظر خود تبدیل شدند.

روش گرمایی برای سنتز DLH و DLO حاوی پاراتولون سولفونیک اسید:

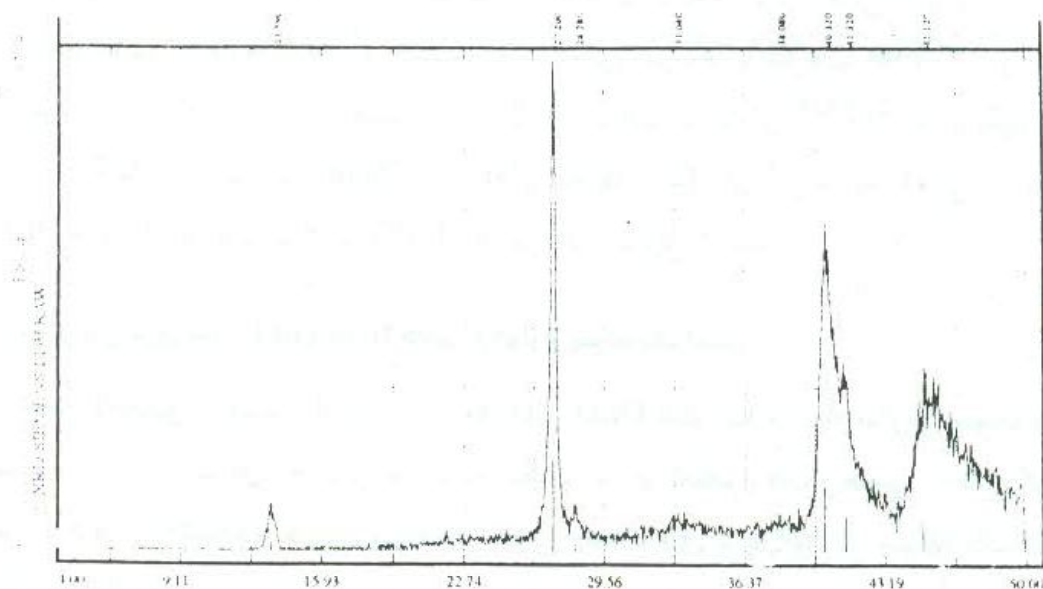
در این تحقیق واکنش گرمایی بین DLH و DLO سنتز شده با پاراتولون سولفونیک اسید تک آبه برای نخستین بار انجام شد. برای این منظور مقدار معینی از هر یک از نمونه‌ها وزن شده و در کروزه‌های چینی جداگانه‌ای با پاراتولون سولفونیک اسید مخلوط گردید. مخلوط‌های حاصل را به شدت به هم زده تا مخلوط نسبتاً همگنی به دست آید. در مراجع روی شدت همزدن مخلوط برای دستیابی به مخلوط همگن تأکید

زیادی شده است [۱۵]. سپس کروزه چینی در یک کوره با قابلیت برنامه ریزی دمایی قرار گرفته و برنامه دمایی آن به گونه‌ای تنظیم شد که دمای نمونه با سرعت $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط به 122°C برسد. (لازم به ذکر است که دمای ذوب پاراتولون سولفونیک اسید تک آبه در حدود 107°C است). سپس نمونه به مدت ۸ ساعت در همین دما (122°C) باقی مانده و سرانجام با سرعت $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به دمای محیط برگشت داده شد. نمونه‌های حاصل از این فرایند را روی کاغذ صافی و به کمک ۱۰۰ میلی لیتر اتانل شستشو داده تا تمام آثار اسید واکنش نداده از آن حذف شود.

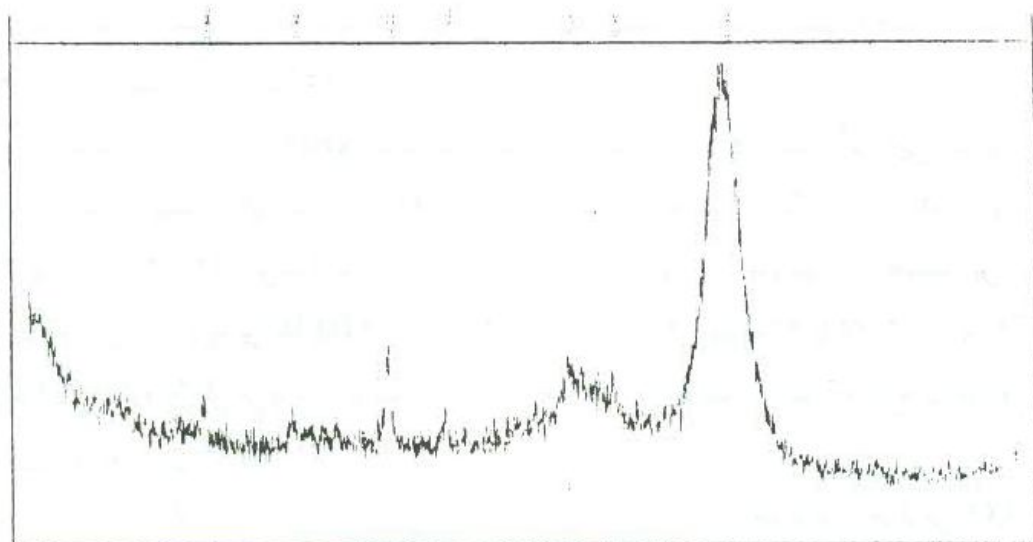
بحث و برداشت

مطالعه الگوهای XRD

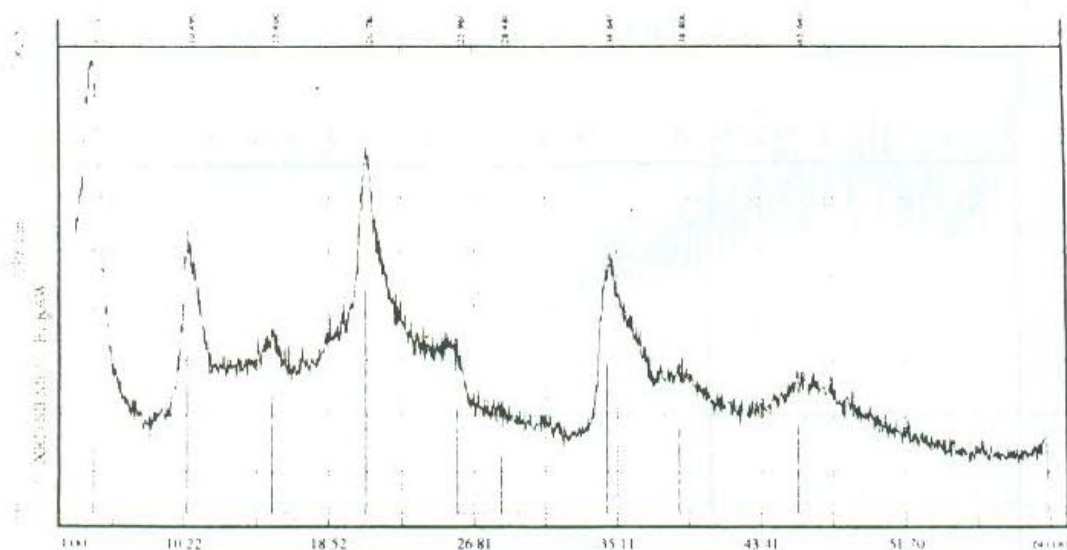
در این بررسی مطالعات پراش پرتو X با به کارگیری تابش حاصل از $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.5406$ صورت گرفت. شکل‌های (۱) و (۲) به ترتیب الگوهای XRD مربوط به نمونه DLH و DLO (DLH - Oxide) را نشان می‌دهند. میزان فاصله بین لایه‌ای (d..r) برای DLH، $7.094 \text{ \AA}$ ، برای DLO، $7.437 \text{ \AA}$ به دست آمد. چنانکه انتظار می‌رفت فضای بین لایه‌ای DLH به علت وجود مولکولهای آب و یونهای کربنات از فضای بین لایه‌ای مربوط به DLO بزرگتر است.



شکل ۱- الگوی XRD مربوط به نمونه LDH.CO3.



شکل ۲- الگوی XRD مربوط به نمونه LDO(LDH-Oxide).



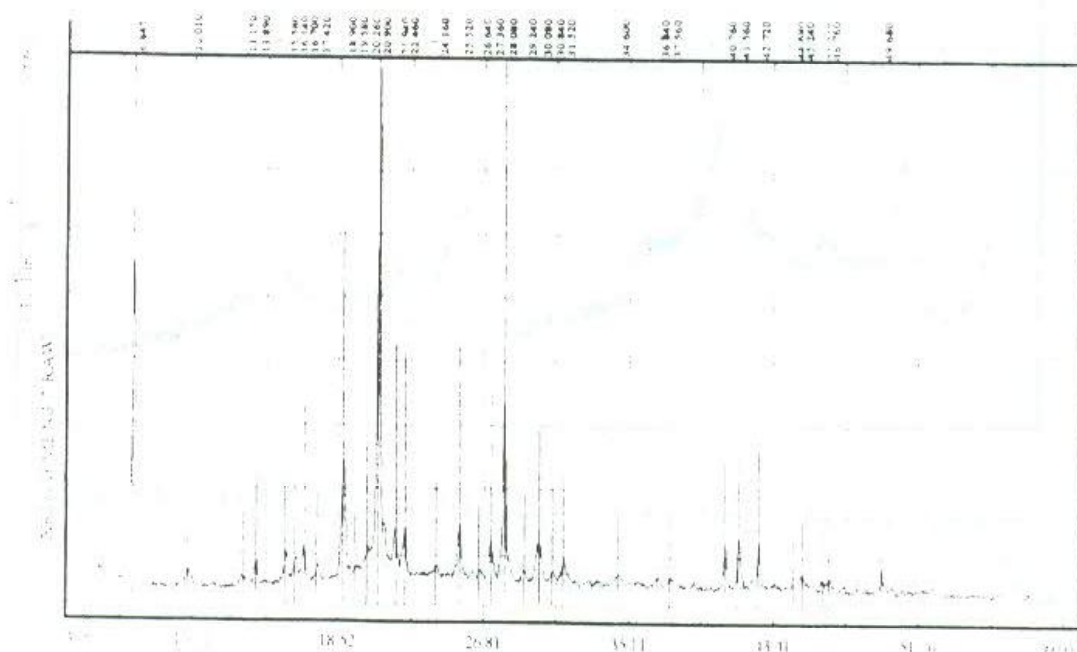
شکل ۳- الگوی XRD مربوط به LDH ستوندار شده به وسیله پاراتولوئن سولفونات به شیوه هم‌رسوبی.

شکل (۳) الگوی XRD مربوط به نمونه LDH ستوندار شده را به وسیله پاراتولوئن سولفونات به روش هم‌رسوبی نشان می‌دهد. میزان فاصله بین لایه‌ای (d.r) مربوط به این ترکیب وقتی که $2\theta = 4.715^\circ$ بود $18.726 \text{ \AA}$ به دست آمد. فضای بین

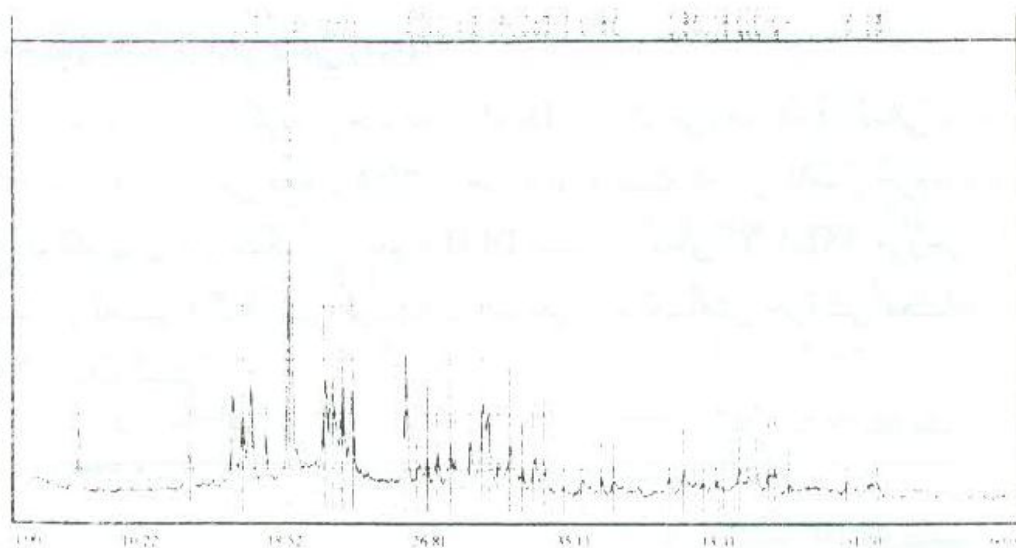
لایه‌ای محاسبه شده با مقادیر گزارش شده قبلی [۴] و اندازه آنیون پاراتولوئن سولفونات حاصل از محاسبات مبتنی بر شعاعهای واندروالسی اجزای سازنده ($12/7 \text{ \AA}$) مطابقت دارد [۱۵].

شکل (۴) الگوی XRD مربوط به نمونه حاصل از برهم‌کنش گرمایی پاراتولوئن سولفونیک اسید تک آبه با DLH را نشان می‌دهد. فاصله بین لایه‌ای (d_{00}) برای این ترکیب $12/754 \text{ \AA}$ بوده است که با اندازه آنیون پاراتولوئن سولفونات همخوانی دارد. تغییر فضای بین لایه‌ای DLH از $7/594 \text{ \AA}$ برای DLH تنها به $12/754 \text{ \AA}$ برای DLH برهم‌کنش داده با پاراتولوئن سولفونیک اسید مذاب، تایید کننده نفوذ مولکول مذکور به فضای بین لایه‌ای DLH است.

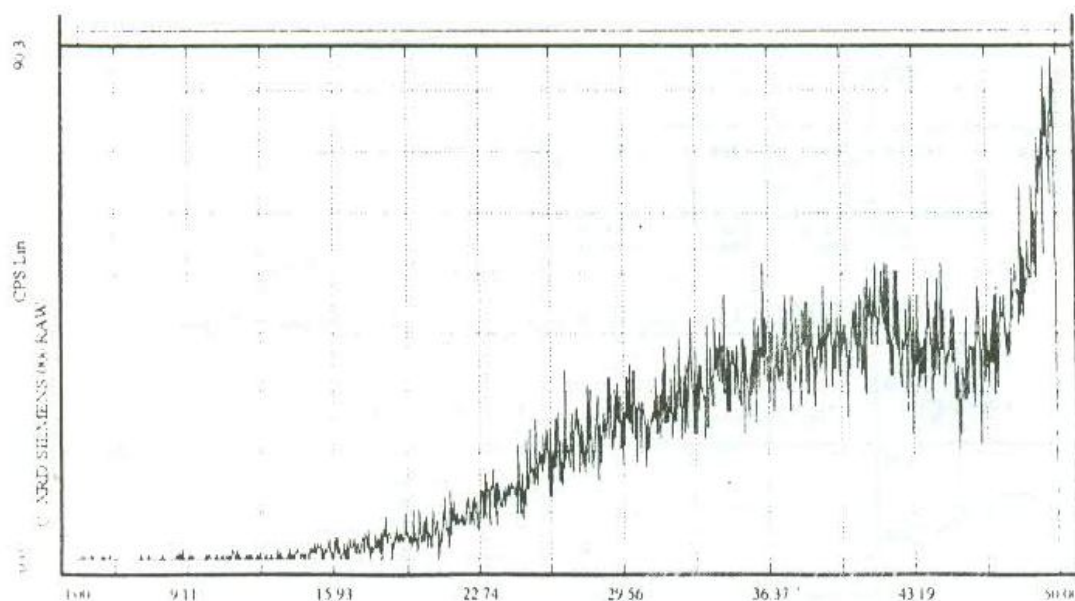
شکل (۵) الگوی XRD مربوط به نمونه حاصل از برهم‌کنش حرارتی DLO با پاراتولوئن سولفونیک اسید را نشان می‌دهد. میزان فاصله بین لایه‌ای (d_{00}) مربوط به این نمونه در حدود $12/763 \text{ \AA}$ است. تغییر فضای بین لایه‌ای DLO از $7/437 \text{ \AA}$ در حالت DLO تنها به $12/763 \text{ \AA}$ برای نمونه حاصل از برهم‌کنش گرمایی DLO با پاراتولوئن سولفونیک اسید در فضای بین لایه‌ای DLO است.



شکل ۴- الگوی XRD مربوط به نمونه حاصل از برهم‌کنش گرمایی پاراتولوئن سولفونیک اسید مذاب با LDH.CO3.



شکل ۵- الگوی XRD مربوط به نمونه حاصل از برهم‌کنش گرمایی پاراتولون سولفونیک اسید مذاب با LDO.

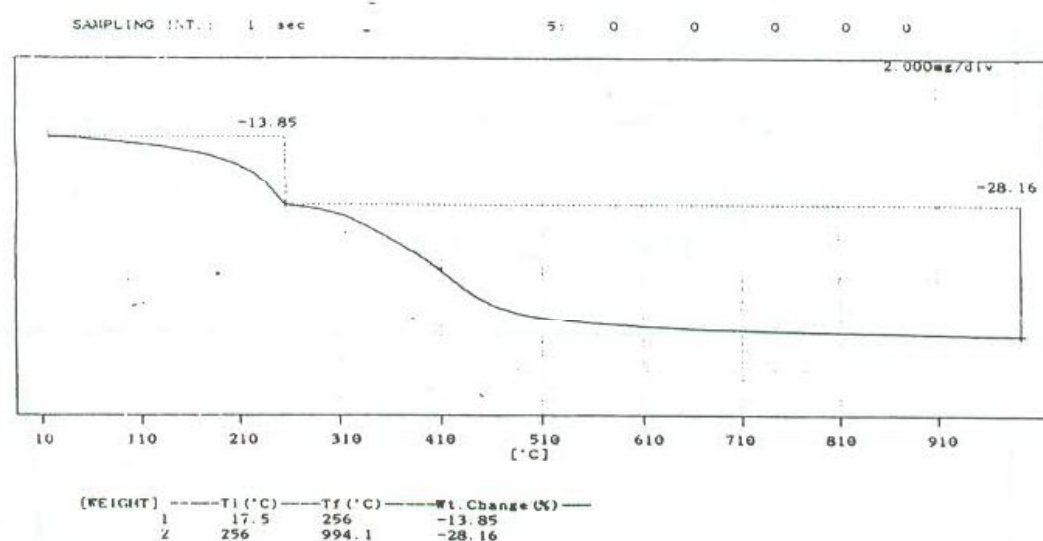


شکل ۶- الگوی XRD مربوط به LDO حاصل از اکسید کردن LDH ستوندار شده.

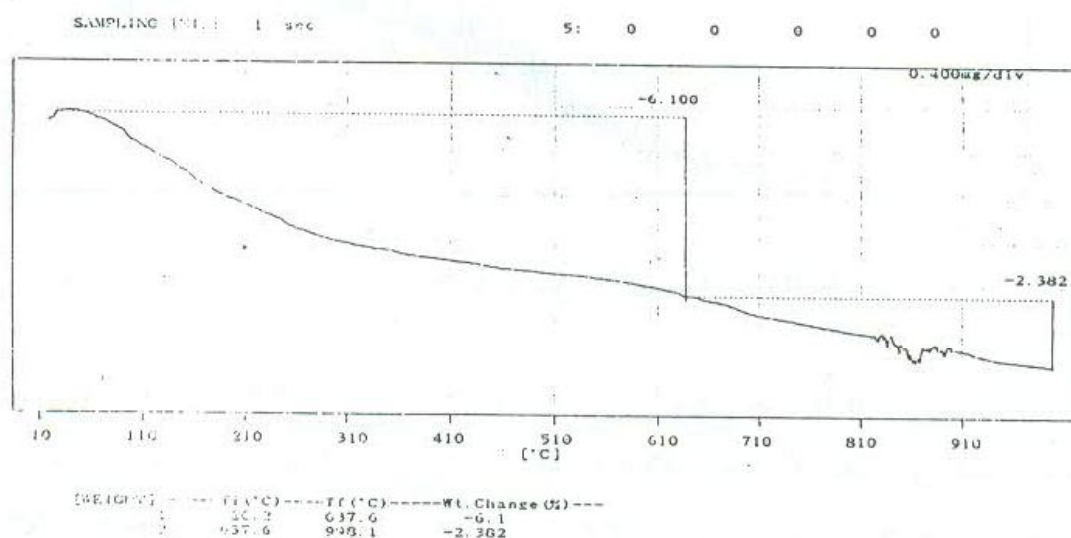
شکل (۶) الگوی XRD مربوط به DLO حاصل از اکسید کردن DLH ستوندار شده به وسیله پاراتولون سولفونات را نشان می‌دهد. برخلاف آنچه که انتظار می‌رفت الگوی XRD حاصل از این نمونه نشان دهنده وجود فاز آمورف بوده و هیچ نوع داده‌ای از خصوصیات ساختار بلوری آن به دست نیامد. البته کار بر روی این بخش همچنان ادامه دارد تا دلیل وقوع این حالت مشخص شود.

مطالعه داده‌های حاصل از آنالیز گرمایی (TGA)

شکل (۷) نمودار آنالیز گرمایی مربوط به DLH را نشان می‌دهد که در دمایی در حدود 256°C با کاهش جرمی معادل $13/85\%$ همراه بوده است که این کاهش جرم مربوط به خروج مولکولهای آب شبکه این نمونه DLH است. در دمای $994/1^{\circ}\text{C}$ خروجی CO_2 حاصل از تجزیه گرمایی کربنات منجر به کاهش جرمی معادل با $28/16\%$ شده است.

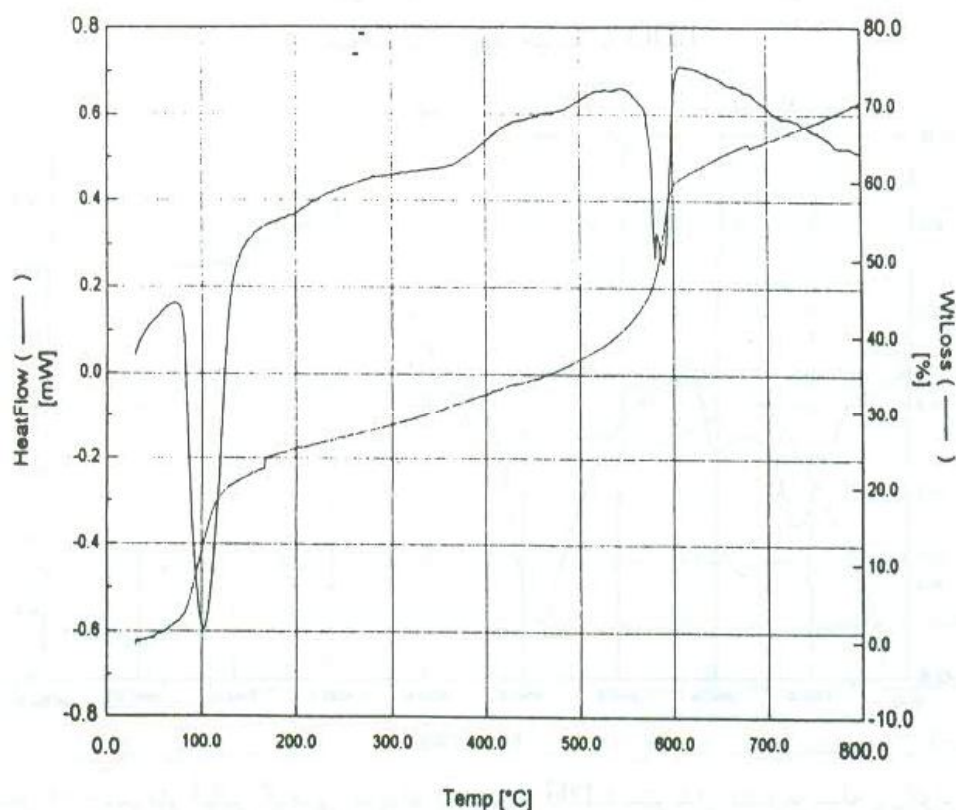


شکل ۷ - نمودار آنالیز گرمایی مربوط به نمونه LDH.CO3

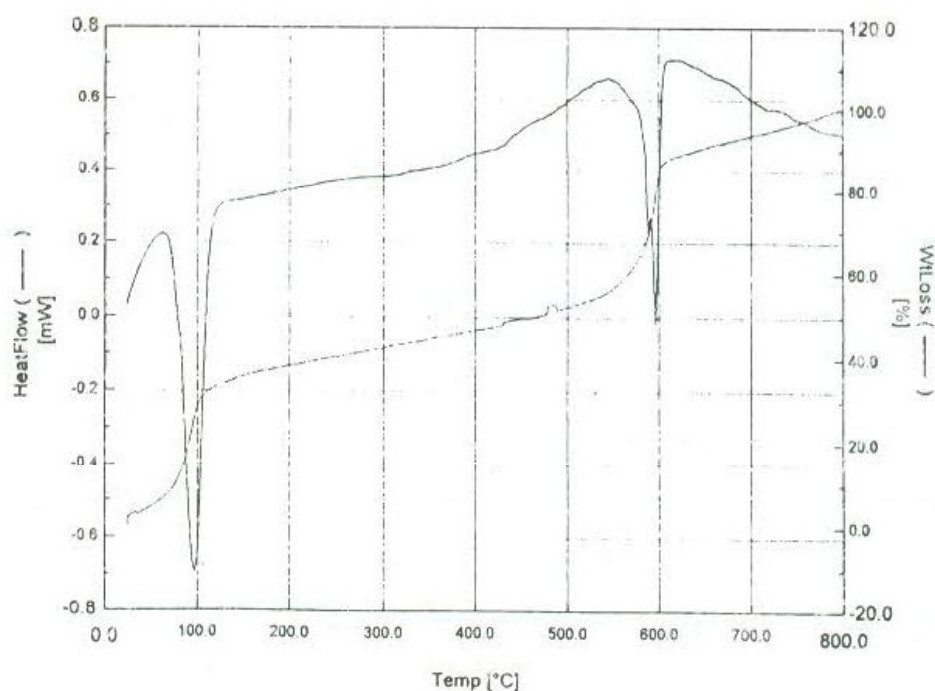


شکل ۸ - نمودار آنالیز گرمایی مربوط به نمونه LDO(LDH-Oxide)

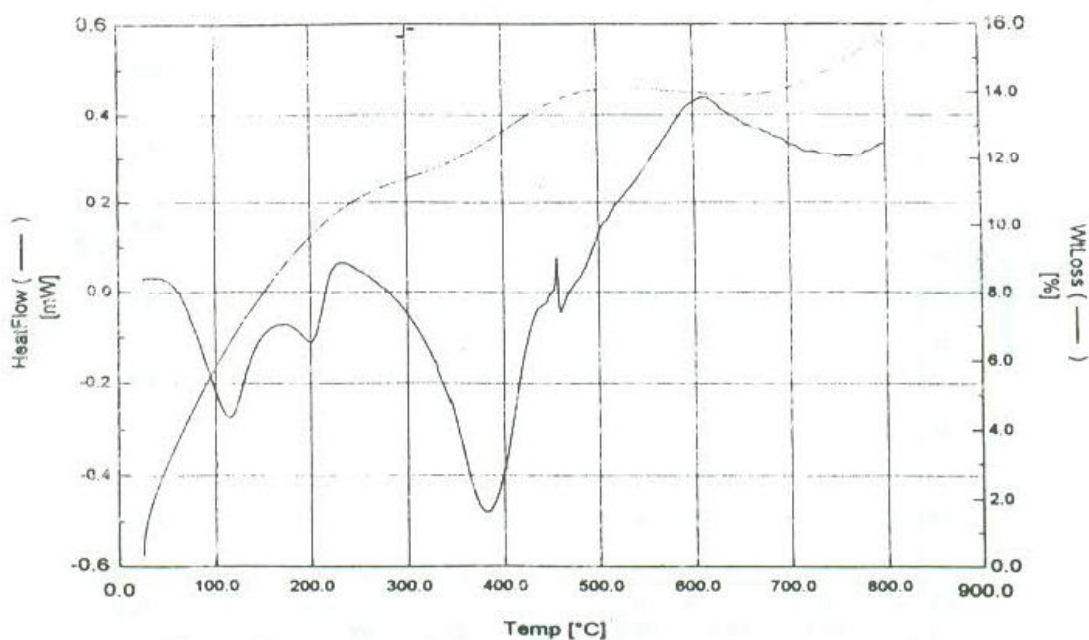
در شکل (۸) نمودار آنالیز گرمایی مربوط به DLO را می‌توان دید. فرایند تغییر جرم نمونه در اثر افزایش دما، یک فرایند نسبتاً پیوسته و با شیب بسیار ملایم است که این امر ناشی از خروج بخش عمده مولکولهای آب و CO_2 در جریان تبدیل DLH به DLO است. نمودارهای آنالیز گرمایی مربوط به نمونه‌های حاصل از برهم‌کنش گرمایی پاراتولوئن سولفونیک اسید با DLH و DLO را می‌توان به ترتیب در شکل‌های (۹) و (۱۰) مشاهده کرد. در هر دوی این منحنی‌ها تغییر وزن شدیدی در دمای 100°C دیده می‌شود که احتمالاً ناشی از خروج مولکولهای آب شبکه بلوری پاراتولوئن سولفونیک اسید مونوهیدرات و بخشی از مولکولهای آب جذب شده در سطح DLH است. در دمای در حدود 600°C نیز هر دو نمونه کاهش وزن شدیدی را نشان می‌دهند که احتمالاً ناشی از خروج گاز CO_2 و مولکولهای آب بین لایه‌ای است.



شکل ۹ - نمودار آنالیز گرمایی مربوط به نمونه حاصل از برهم‌کنش گرمایی پاراتولوئن سولفونیک اسید مذاب با LDH.CO_3 .



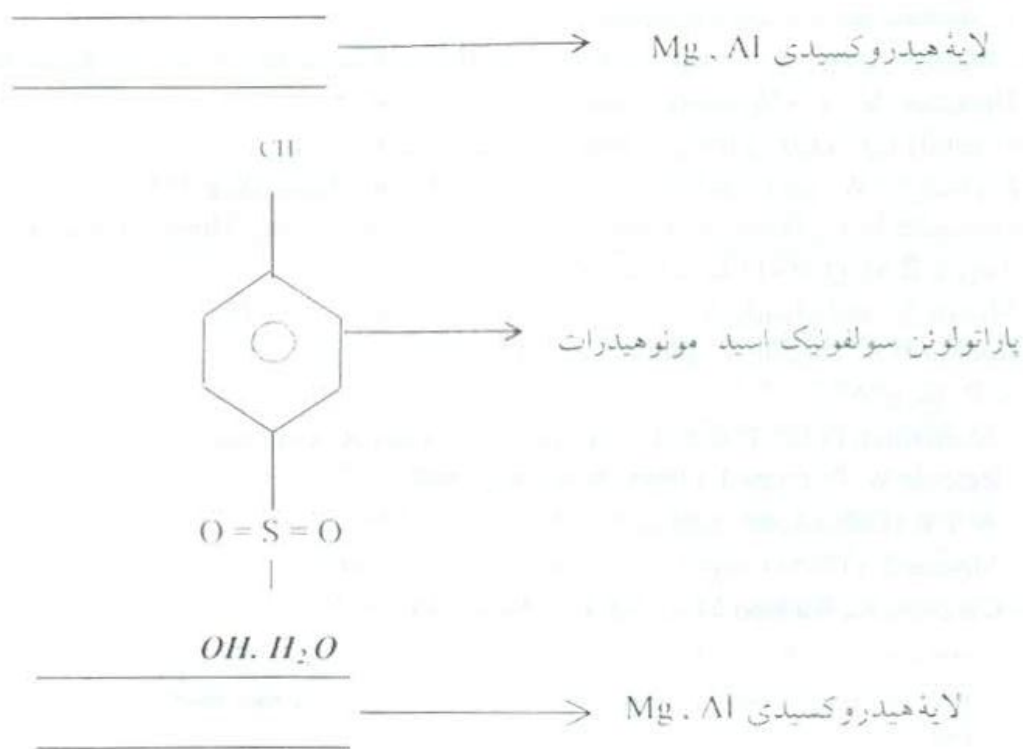
شکل ۱۰ - نمودار آنالیز گرمایی مربوط به نمونه حاصل از برهمکنش گرمایی پاراتولوئن سولفونیک اسید مذاب با LDO.



شکل ۱۱ - نمودار آنالیز گرمایی مربوط به نمونه LDH ستوندار شده بوسیله پاراتولوئن سولفونات به روش هم‌سویی.

شکل (۱۱) نمودار آنالیز گرمایی مربوط به نمونه حاصل از برهم‌کنش تر(هم‌سویی) پاراتولوئن سولفونات با ساختار بین لایه‌ای DLH را نشان می‌دهد.

نمودار آنالیز گرمایی این ترکیب نسبت به سایر نمونه‌ها بسیار پیچیده‌تر بوده و احتمالاً ناشی از خروج بخار آب، اجزای بین لایه‌ای DLH مانند CO_2 و اجزای مربوط به پاراتولوئن سولفونات است.



شکل ۱۲ - طرحواره‌ای از جایگزینی مولکول پاراتولوئن سولفونیک اسید در فضای بین لایه‌ای ترکیب شبه هیدروتالیت

از مجموع بررسی‌های انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که ساختار دو لایه‌ای ترکیب هیدروتالیت سنتز شده دارای این قابلیت ویژه است که می‌تواند با ایجاد فضای مناسب امکان جایگزینی مولکولهای بزرگ آلی و یا معدنی را به وجود آورد. چنین ویژگی منحصر به فردی سبب شده است تا از آن به عنوان یکی از بهترین جاذبهای موجود برای جذب ماکرومولکولهای آلی استفاده شود. در ادامه این بررسی توانایی ترکیب دو لایه‌ای مذکور در جذب ماکرومولکولهای فاضلابهای صنعتی مورد مطالعه قرار گرفته است که نتایج آزمایشگاهی حاصل از آن در مورد آلاینده شایع فاضلابهای صنعتی با نام کوپر فتالوسیانین بسیار چشمگیر بوده است.

در شکل (۱۲) نحوه جایگیری پاراتولوئن سولفونیک اسید تک آبه در فضای بین لایه‌ای DLH را طرح‌وار نشان می‌دهد.

مراجع

- 1 - Mitchell I.V. (1990) Pillared Layered Structures, Commission of the European Communities, Brussell Belgium.
- 2 - Carlion S. (1997) Chemistry between the sheets, Chemistry in Britain, September.
- 3 - Drezdson M. (1988) Inorg, Chem., Vol. 27, p. 4628.
- 4 - Giannlis E.P. (1987) Inorg, Chem, Vol. 26, p. 203.
- 5 - Fertkencht W. and Fischer G. (1935) Helv. Chim. Acta, 18, p.555.
- 6 - Gastuche M.C., Browon G. and Morlan M.M. (1967) Clay Miner., Vol.2, p.177.
- 7 - Taylor R.M. (1984) Clays Caly Miner, Vol. 19, p.561.
- 8 - Miyata S. and Okada A. (1977) Clays Clay Miner., Vol. 25, p.14.
- 9 - Boehm H.P., Steinle Y. and Viweger C. (1977) Angew. chem. Int Ed.(English), Vol. 16, p265.
- 10 - Wolterman G.M., U.S.4, 45. 244 (june.12, 1984 A Ashiland Oil, Inc).
- 11 - Reichle W.T., Catal J. (1985) Vol. 94, p. 547.
- 12 - W.T.R (1986) Solid state Ionics, Vol. 22, p.135.
- 13 - Miyata S. (1985) Clays Clay Miner., Vol. 31, p.305.
- 14 - Carolino S., Hudson M.J. (1994) J. Mater. Chem, Vol.4, No.1, p.99.