

مشخصه‌یابی مونت موریلونیت در فرآیند خالص‌سازی برای تولید نانورس

مریم ویسکرمی، مهین منصوری اصفهانی*، مهدی نصیری سروی

دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۵/۷/۲۸، نسخه نهایی: ۹۵/۱۰/۱)

چکیده: با توجه به گستردگی کاربرد کانی‌های رس و اهمیت آن‌ها در صنایع مختلف، شناخت کافی کانی‌های در برگیرنده و روش شناسایی آن‌ها نیز بسیار حائز اهمیت است. تولید و استفاده از ویژگی‌های نانومقیاس رس‌ها قابلیت آن‌ها را در زمینه‌های پیشرفته‌ای همچون نانوکامپوزیت‌های پلیمری و نانوداروها در پی داشته است. در این راستا خالص‌سازی مونت موریلونیت برای تولید نانورس اهمیت دو چندان یافته است هر چند روش‌های رایج به‌صورت مدون برای مشخصه‌یابی نانورس‌ها توسعه داده نشده است. در این پژوهش مونت موریلونیت با استفاده از روش‌های مختلف برای تولید نانورس خالص شدند و ویژگی‌های آن‌ها با روش‌های مختلف پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی (SEM/EDX)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FTIR)، بررسی توزین گرمایی (TG/DTA) و ظرفیت تبادل یونی (CEC) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از روش‌های مشخصه‌یابی یادشده در شناخت ویژگی‌های نانورس نشان داد که کاربرد ترکیبی این روش‌ها می‌تواند در شناخت کانی رسی، نوع ناخالصی‌های همراه، بررسی مقدار نیمه کمی کانی‌های همراه کانی رسی، تغییر در فاصله بین صفحات مونت موریلونیت و تغییر در ظرفیت تبادل یونی به‌دلیل تغییر میزان مونت موریلونیت به کار آید. ترکیب نتایج XRD و SEM/EDX می‌تواند در شناخت نوع ناخالصی‌های همراه مونت موریلونیت و ریخت‌شناسی این کانی‌ها مورد استفاده قرار گیرد. همچنین میزان ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) ویژگی مهم دیگری در ارزیابی میزان خلوص نانورس تولیدی و نوع رس با مقایسه با نتایج XRD نمونه‌های تیمار شده به دست می‌دهد. علاوه بر این ترکیب نتایج TG و XRD نمونه‌های تیمار شده می‌تواند تقریب خوبی از ترکیب انواع مختلف کانی‌های رسی موجود در نمونه و احتمال وجود ناخالصی‌های آلی موجود به دست دهد.

واژه‌های کلیدی: مونت موریلونیت؛ نانورس؛ مشخصه‌یابی؛ خالص‌سازی.

مقدمه

افزایش خلوص مونت موریلونیت و ارتقا قابلیت‌های آن به منظور استفاده از مونت موریلونیت در کاربردهای پیشرفته انجام شده است که در این بررسی‌ها، مبنای اصلی روش‌های انجام شده رسیدن به مونت موریلونیت با بیشترین میزان خلوص و کمترین تغییر در ساختار آن است. در این راستا کیفیت‌سنجی و خصوصیت‌سنجی رس امر مهمی است هرچند بررسی‌های کامل در این زمینه به انجام نرسیده است. بیشترین روش‌های استفاده شده در شناخت و مشخصه‌یابی رس‌ها عبارتند از XRD، XRF و SEM. به‌طور کلی هر

امروزه رس‌ها به‌ویژه مونت موریلونیت (از گروه اسمکتیت‌های ۲:۱) به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان از قبیل ساختار ورقه‌ای، ارزان بودن، در دسترس بودن، ظرفیت تبادل یونی بالا، امکان تغییر فاصله بین صفحات و شیمی منحصر به فرد سطح رس‌ها به‌ویژه زمانی که به‌صورت خالص شده با عنوان نانورس عرضه می‌شود در صنایع و مصارف پیشرفته‌ای همچون نانوکامپوزیت‌ها و داروسازی (به عنوان حاملین دارو) بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته‌اند [۱-۴]. بررسی‌های زیادی برای

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۳۱۳۳۹۱۵۱۰۷، نمابر: ۰۳۱۳۳۹۱۲۷۷۶، پست الکترونیکی: mansoori@cc.iut.ac.ir

کدام از این روش‌ها اطلاعات مفیدی را در رابطه با کیفیت رس و خصوصیات آن به دست می‌دهند. با این وجود هر روش به تنهایی محدودیت‌هایی در راستای شناخت رس دارد. با توجه به اینکه هر ماده‌ای چه به صورت خالص و چه به صورت همبافت، دارای الگوی پراش مشخصی است که اساس بررسی به روش پراش پرتو ایکس است [۵، ۶] از این روش به عنوان اصلی‌ترین روش شناخت و بررسی رس‌ها و بررسی آن‌ها به شمار می‌آید [۷] که از آن می‌توان فازهای موجود در نمونه رس، نوع رس و فاصله بین صفحات رس را به دست آورد. همچنین روش طیف‌سنج فروسرخ (FTIR) به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی و ترکیبات آلی در ماده به کار می‌رود [۸، ۹]. بررسی گرمایی (TG/DTA) نیز اطلاعاتی در زمینه ترکیب‌های همراه و ظرفیت گرمایی فازهای موجود در نمونه به دست می‌دهد [۱۰، ۱۱].

با این توصیف به نظر می‌رسد روش‌های متعددی در شناخت مشخصات مواد مختلف به کار می‌روند هر چند برای شناخت مشخصات نانورس که می‌تواند در کاربردی شدن این ماده مورد استفاده قرار گیرد راه کار جامعی ارائه نشده است. خصوصیات اصلی مورد نظر نانورس بسته به کاربرد آن می‌تواند متفاوت باشد. فاکتور اصلی در این بین نوع و مقدار ناخالصی‌های همراه بنتونیت، تغییر در مشخصات شیمی سطح آن، تغییر در فاصله بین صفحات، تغییر در میزان ظرفیت تبادل کاتیونی، امکان تورم و تورق‌پذیری مونت موریلونیت، نوع پیوندهای موجود در سطح نانو رس و وجود آلاینده‌های آلی همراه نانورس را می‌توان نام برد.

با توجه به این موارد دیده شد که با یک روش به تنهایی نمی‌توان مشخصات نانورس را به طور یکجا و همزمان بررسی کرد. به همین دلیل هدف این تحقیق استفاده از روش‌های مختلف شناخت نانورس برای تدوین یک فرایند بهینه در کیفیت‌سنجی رس است. بدین منظور از روش‌هایی همچون XRD، SEM/EDX، FTIR، TG/DTA و CEC استفاده شده است که هر کدام اطلاعات خاصی را فراهم می‌آورند.

مواد و روش بررسی

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از نوع آزمایشگاهی بوده و در تمام آزمایش‌ها از آب مقطر استفاده شد. بنتونیت خام استفاده شده از ناحیه سلفچگان است. به منظور

خالص‌سازی شیمیایی از هیدروکسید سدیم (NaOH) ساخت شرکت Merck آلمان، و اسیدکلریدریک (HCl) ساخت شرکت Merck آلمان (37% w/w) استفاده شد. برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های رسی به روش استات آمونیوم، از استات آمونیوم با فرمول شیمیایی $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$ و وزن مولکولی $77/08 \text{ g/mol}$ ، ساخت شرکت Merck آلمان و استات سدیم بدون آب با فرمول شیمیایی $(\text{CH}_3\text{COONa})$ و وزن مولکولی $82/03 \text{ g/mol}$ ، ساخت شرکت Merck آلمان استفاده شد. بنتونیت به سه روش خالص‌سازی شدند. روش ۱: فیزیکی [۱۲] (استفاده از نیروی گریز از مرکز)، روش ۲: شیمیایی - فیزیکی [۷] (ابتدا استفاده از هیدروکسید سدیم و بعد اسیدکلریدریک و سپس خالص‌سازی فیزیکی) و روش ۳: شیمیایی - فیزیکی (ابتدا استفاده از اسیدکلریدریک و سپس هیدروکسید سدیم و سپس خالص‌سازی فیزیکی) انجام شد [۱۳، ۱۴]. برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی CEC در این تحقیق از روش درصد اشباع استات آمونیوم برای سنجش توانایی رس در حفظ کاتیون‌ها استفاده شد [۴، ۷].

برای آنالیز XRD از دستگاه Rigaku D/max-1200 واقع در شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان استفاده شد. برای تصویربرداری SEM از سیستم موجود در سازمان انرژی اتمی مرکز اصفهان استفاده شد. این دستگاه مجهز به آشکارساز EDX بوده و قابلیت به تصویر کشیدن عناصر را در توپوگرافی سطح نمونه دارا است. برای آنالیز FTIR از دستگاه Tensor27 Bruker واقع در آزمایشگاه مرکزی اصفهان در محدوده 400 تا 4000 cm^{-1} استفاده شد. در این آنالیز ابتدا یک میلیگرم از نمونه و 300 میلیگرم از KBr با هم کاملاً مخلوط شده و مورد استفاده قرار گرفت. در آنالیز توزین گرمایی TG/DTG نیز که با استفاده از دستگاه Mettler Toledo واقع در دانشگاه شریف استفاده شد 20 میلیگرم از نمونه در گستره‌ی دمایی 25 تا 600 درجه سانتی گراد با سرعت افزایش دما معادل 10 درجه به ازای هر دقیقه در جو نیتروژن مورد آزمایش قرار گرفت.

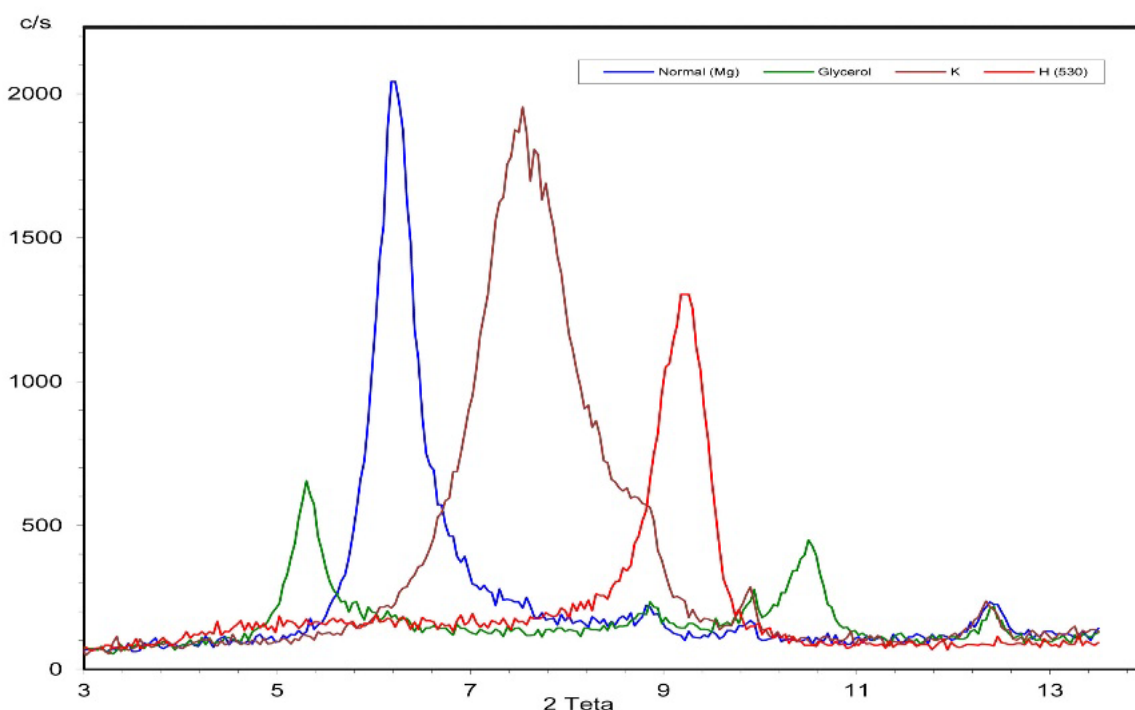
بحث و بررسی

برای اثبات تعیین نوع کانی رسی موجود در نمونه‌های اولیه با توجه به اینکه در بسیاری از مواقع قله اصلی رس‌های مختلف به هم نزدیک می‌باشد و ممکن است باعث تشخیص اشتباه شود، تیمارهای مختلفی روی رس انجام گرفت تا با تغییراتی که در آن‌ها به وجود می‌آید از جمله جابه‌جایی قله اصلی یا

تغییر شدت قله، نوع کانی رسی موجود در نمونه تشخیص داده شود. بدین منظور از تیمارهای اتیلن گلیکول، پتاسیم و تیمار گرمایی برای شناسایی استفاده شد و بعد از انجام تیمار مورد نظر نمونه حاصل با استفاده از پراش پرتو X مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۱ الف). مایعات ارگانیک (بیشتر اتیلن گلیکول و گلیسرول) به عنوان یک تیمار کمکی برای منبسط کردن رس‌های متورم شونده (از جمله مونت موریلونیت) به کار می‌روند و هدف بررسی میزان انبساط و به دست آوردن اطلاعات تکمیلی برای شناسایی کانی‌ها است. تیمارهای گرمایی در دماهای گوناگون (اینجا در دمای ۵۳۰ درجه سانتیگراد) باعث تغییرات مشخصی در فضای ساختار بلوری یا از دست دادن ساختار می‌شوند، در نتیجه به شناسایی نوع رس کمک می‌کند. بسته به دما و نوع رس این تیمارها می‌توانند با آب‌زدایی، ساختارهای بلوری را تخریب کنند. گاهی هم تغییرات حاصل از این تیمارها ممکن است موقتی باشد و در طی سرد شدن آگیری مجدد کامل یا نسبی رخ دهد. مونت موریلونیت می‌تواند در اثر جذب یا از دست دادن آب یا کاتیون‌های مختلف در فضای بین لایه‌های خود تا ۴۰٪ دستخوش تغییرات حجمی شود که از همین خصوصیت می‌توان برای شناسایی قله‌های حاصل از

الگوی پراش پرتو ایکس آن استفاده کرد [۱۵].

شکل ۱ مربوط به الگوی XRD رس خام (آبی رنگ) و رس بعد از استفاده از تیمارهای اتیلن گلیکول (سبز رنگ)، پتاسیم (زرشکی رنگ) و تیمار گرمایی ۵۳۰ درجه سانتیگراد (قرمز رنگ) است که قله اصلی رس مونت موریلونیت را در نمونه خام در زاویه ۲θ برابر با ۶ درجه نشان می‌دهد. بعد از استفاده از اتیلن گلیکول نیز دیده می‌شود که قله اصلی به سمت چپ و زاویه ۲θ کوچکتر جابه‌جا شده است که نشان‌دهنده افزایش فاصله بین لایه‌های رس است. در تیمار پتاسیم قله اصلی رس به سمت راست و زاویه ۲θ بیشتر منتقل شده است که نشان‌دهنده کاهش فاصله بین صفحه‌ها به علت تبادل کاتیونی پتاسیم با کاتیون‌های موجود در ساختار و ورقه‌های رس است. بعد از استفاده از تیمار گرمایی نیز فاصله بین لایه‌های رس کاهش پیدا کرده که به علت از دست دادن آب میان لایه‌ای رس است. با مشاهده این نتایج مشخص شد که کانی غالب تشکیل دهنده نمونه رس مورد بررسی مونت موریلونیت است. یک قله کوچک هم در زاویه ۲θ برابر با ۹ درجه دیده می‌شود که با توجه به عدم تغییر این قله بعد از استفاده از تیمارها می‌توان نتیجه گرفت که مربوط به کانی ایلیت است.



شکل ۱ الگوی XRD رس خام (آبی رنگ) و رس بعد از استفاده از تیمارهای اتیلن گلیکول (سبز رنگ)، پتاسیم (زرشکی رنگ) و تیمار گرمایی ۵۳۰ درجه سانتیگراد (قرمز رنگ).

با توجه به اینکه کانی غالب موجود در نمونه رس مورد استفاده مونت موریلونیت است (که نشان دهنده انتخاب درست نمونه رس مورد بررسی است) اولین بررسی که برای سنجش نمونه‌های نانورس خالص شده استفاده شد ظرفیت تبادل یونی بود. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) عبارت از حداکثر مقدار کاتیونی است که وزن معینی از رس قادر است در خود جذب یا نگهداری نماید [۱۶، ۱۷]. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) یکی از خواص اساسی رس و ابزاری برای برآورد خواص شیمیایی عمومی آن است و در کاربردهایی همچون داروسازی که شیمی سطح و ظرفیت تبادل کاتیونی تاثیرگذار است. [۱۸]. روش‌های متعددی برای اندازه‌گیری CEC در دسترس است که در این پژوهش از روش درصد اشباع استات آمونیوم برای سنجش توانایی رس در حفظ کاتیون‌ها استفاده شده است [۱۶، ۱۷]. هر چه مقدار CEC بیشتر باشد نشان از خلوص بیشتر مونت موریلونیت و حذف ناخالص‌های همراه است.

نتایج اندازه‌گیری مقدار CEC نشان می‌دهد که فرآیند خالص‌سازی مونت موریلونیت منجر به افزایش مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه شده است. دلیل این امر کاهش میزان ناخالصی‌ها و افزایش مقدار مونت موریلونیت در نمونه نانورس تولیدی است که عامل اصلی بروز خاصیت تبادل یونی می‌شود. بنابراین نتایج تعیین ظرفیت تبادل یونی را می‌توان به‌عنوان پارامتری برای ارزیابی میزان خلوص مونت موریلونیت موجود در نمونه نانورس خالص شده بر شمرد. هر چند این پارامتر برآورد کمی از مقدار مونت موریلونیت در نمونه به دست نمی‌دهد ولی از آن در ارزیابی مقدار نسبی دو نمونه نانورس حاوی مونت موریلونیت می‌توان بهره برد. یکی دیگر از نکاتی که در ارزیابی ظرفیت تبادل یونی نمونه‌های نانو رس باید مورد توجه قرار گیرد امکان تغییر ساختار مونت موریلونیت در فرآیند خالص‌سازی است که با ارزیابی مقدار CEC چنین تغییرات ساختاری قابل ارزیابی نیست. از این رو برای ارزیابی پارامترهای ساختاری و نوع ناخالصی‌سازی همراه مونت موریلونیت در نمونه‌های نانورس خالص شده آزمون پراش پرتو X بر روی نمونه‌ها انجام شد.

در این روش بررسی به کمک تعداد، شدت و مساحت زیر نمودار قله‌ها، می‌توان نمونه رس مورد نظر را از نظر نوع رس، تا حدودی مقدار رس، نوع ناخالصی‌ها و کانی‌های همراه موجود در نمونه رس و فاصله بین لایه‌های رس بررسی کرد [۶، ۱۸]. به لحاظ اینکه تمامی ترکیب‌هایی که دارای ساختار بلوری هستند در موقعیت‌های مختلف از زوایای 2θ از خود قله نشان

می‌دهند به‌طوری که هر قله بیان کننده صفحه‌های خاصی از آن بلور با فاصله d با واحد انگستروم است. در بررسی به روش XRD اصل بر این است که شدت قله‌های حاصل از پراش با مقدار فازهای موجود در نمونه در ارتباط است اما ارتباط خطی نیست. گاهی وجود اثر زمینه و ناخالصی‌ها و کانی‌های همراه باعث پهن شدگی، همپوشانی و یا جابه‌جایی قله‌ها و بروز خطا می‌شود. گاهی هم ممکن است فاصله بین سطوح اتمی در دو کانی یکسان باشد و باعث ایجاد خطا شود [۵، ۶]. این پدیده در مورد کانی‌های رسی که دارای ساختار صفحه‌ای هستند شدیدتر به چشم می‌آید به گونه‌ای که نمی‌توان از آن برای ارزیابی کمی میزان مونت موریلونیت موجود در نمونه استفاده کرد؛ تعبیری که گاهی به اشتباه در برآوردهای علمی در ارزیابی کمی درصد رس موجود در نمونه‌ها از آن استفاده می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه XRD، فیلیپس مدل PW1800، واقع در شرکت کانساران بینالود تهران در گستره 2θ از $4-40$ درجه تعیین شد.

شکل ۲ نتایج الگوی XRD چهار نمونه رس ذکر شده در جدول ۱ را نشان می‌دهد. الگوی نمونه (الف)، که رس خام است رس مونت موریلونیت (Mt) را به عنوان فاز اصلی و بسیاری از ناخالصی‌ها از جمله کوارتز (Q)، کلسیت (C)، کریستوبالیت (Cr) و ایلیت (Il) را نشان می‌دهد. در الگوی نمونه نانورس شماره (ب) هم این فازها وجود دارد اما قله مونت موریلونیت تیزتر از نمونه ۱ (الف) است و تقریباً فقط ناخالصی‌های کوارتز، کلسیت و کریستوبالیت باقی مانده‌اند و سایر ناخالصی‌ها بر اساس اندازه ذرات بزرگتر از $2/5$ میکرون ته‌نشین و حذف شدند. الگوی نمونه (پ) مونت موریلونیت را به صورت خالص شده و بدون هیچ‌گونه ناخالصی نشان می‌دهد. در الگوی نمونه (ت) فاز اصلی مونت موریلونیت بوده ولی هنوز مقداری کریستوبالیت، کوارتز و مقداری ایلیت دیده می‌شود.

علاوه بر مطالب ذکر شده تغییر کوچکی در 2θ اولین قله ظاهر شده از کانی مونت موریلونیت بین نمونه‌های نانورس مشاهده می‌شود. دلیل این امر را می‌توان تغییر در فاصله بین لایه‌ای ساختار مونت موریلونیت در اثر اعمال خالص‌سازی بر روی آن دانست به این صورت که لایه‌های رسی در مواجهه با اسید و یا باز در دماهای بالا می‌تواند تا حدودی تخریب شود. با وجود مشاهده چنین تغییر اندکی ماهیت اصلی مونت موریلونیت و امکان تغییر یافتن خصوصیات ماهوی آن با اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یونی می‌توان ارزیابی کرد. همانگونه که پیشتر ذکر شد ظرفیت تبادل یونی نمونه‌های نانو رس (شماره

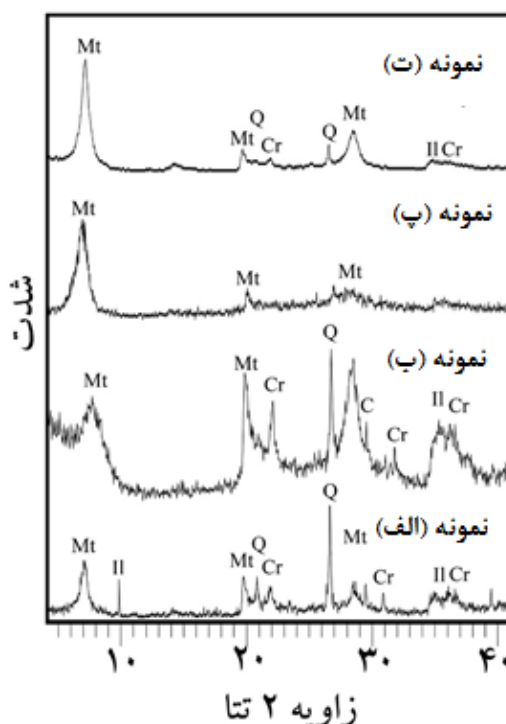
پ و ت) نسبت به نمونه خام افزایش چشمگیری داشتند که می‌تواند اثبات‌کننده عدم تغییر قابل توجه در ساختار مونت موریلونیت باشد. این امر موید افزایش شدت قله‌های مونت موریلونیت در نمونه‌های یاد شده است. بنابراین ترکیب نتایج قابلیت تبادل یونی مونت موریلونیت به همراه نتایج پراش پرتو ایکس می‌تواند اطلاعات دقیق‌تری از مشخصات کلی نمونه‌های نانورس مبنی بر افزایش درصد کمی مونت موریلونیت موجود در نمونه‌های نانورس فراهم آورد.

ریخت‌شناسی و ساختار رس در همه نمونه‌ها با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها با استفاده از دستگاه SEM شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان بررسی شدند. در شکل ۳ تصاویر SEM چهار نمونه بنتونیت خام و نانورس نشان داده شده است که ساختار صفحه‌ای مونت موریلونیت و اندازه ذرات نمونه‌ها قابل مشاهده

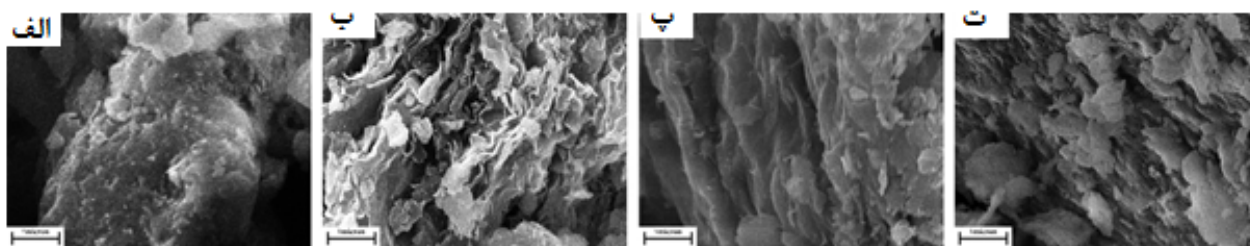
است. همچنین به منظور تمیز دادن مونت موریلونیت از سایر کانی‌ها مخصوصاً ناخالصی‌هایی همچون کریستوبالیت و کوارتز با استفاده از سیستم EDX، عناصر Si، Al، O، Fe، Ca و Mg در همه نمونه‌ها تصویر شدند. از آنجا که با روش‌های معمولی شیمیایی و طیف نگاری نمی‌توان این کار را انجام داد، ریزسنجی در میکروسکوپ الکترونی به‌صورت ابزار مهمی برای تشخیص ویژگی‌های انواع مواد جامد درآمده است. با استفاده از این روش می‌توان وجود و یا عدم وجود عناصر مختلف تشکیل دهنده فازهای موجود در نمونه را به منظور مقایسه در نمونه‌های متفاوت به تصویر کشید. [۷، ۱۹] در اینجا قصد داریم با استفاده از تفاوت حضور عناصر مختلف موجود در کانی‌های مختلف از این روش برای پویانمایی ریخت‌شناسی کانی‌های مختلف در نمونه‌های نانورس استفاده کنیم.

جدول ۱ جزئیات خالص‌سازی مونت موریلونیت و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

شماره نمونه	غلظت NaOH با زمان واکنش ۱۰ دقیقه (مولار)	غلظت HCl با زمان واکنش ۱۰ دقیقه (مولار)	تقدم واکنش با اسید و سود در خالص‌سازی شیمیایی	اندازه بزرگترین ذرات در هر نمونه (میکرون)	CEC (meq/100 g)
الف	-	-	-	Raw sample	۷۳
ب	-	-	-	۲.۵	۷۷
پ	۰.۴۶	۱	NaOH	۲.۵	۱۰۲
ت	۰.۴۶	۱	HCl	۲.۵	۱۰۵



شکل ۲ الگوی XRD نمونه‌های رس و نانورس (Mt: مونت موریلونیت، Il: ایلیت، Q: کوارتز، Cr: کریستوبالیت)



شکل ۳ تصویر SEM نمونه‌های رس و نانورس خالص شده (نام نمونه‌ها با توجه به جدول شماره ۱).

استفاده قرار گیرد. نتایج نشان می‌دهد که میزان نقاط نشان داده شده معرف Ca در نمونه‌های شماره (پ) و (ت) که نمونه‌های به مراتب خالص‌تری از مونت موریلونیت نسبت به نمونه‌های شماره (الف) و (ب) هستند به وضوح کمتر است. این پارامتر به عنوان روش مشخص کننده کلسیت به عنوان ناخالصی در نمونه‌ها است که ریخت‌شناسی آن را نیز می‌توان با مقایسه با نمونه‌های تصاویر SEM تعیین کرد.

در ادامه روش طیف‌سنج فروسرخ (FTIR) برای تعیین میزان ناخالصی‌های موجود در نمونه‌های نانورس تولیدی (به ویژه ناخالصی‌های آلی) استفاده شد. این روش بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی و ترکیب‌های آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی قله‌های بیشینه و کمینه دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. برهم‌کنش تابش فروسرخ با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و روش مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است. این روش برای شناسایی کیفی و کمی ترکیب‌های آلی نانو ذرات، تعیین گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های فازهای نمونه و آنالیز برخی داروهای حاوی نانوذرات کاربرد دارد [۹، ۲۰، ۲۱].

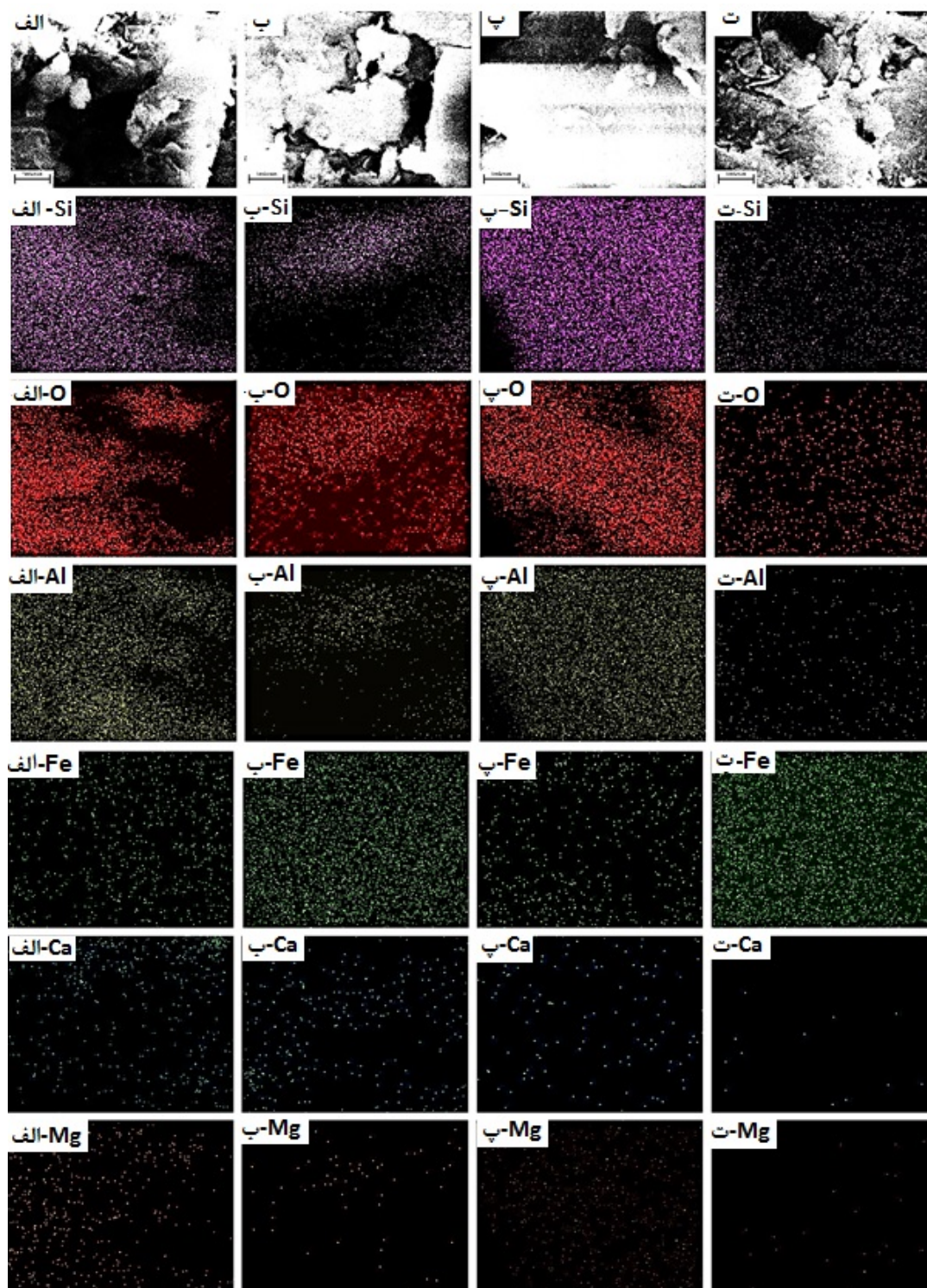
در نتایج FTIR (شکل ۵) قله‌های مختلفی در گستره کوچکتر از $1120 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ مربوط به پیوندهای داخلی و بیرونی رس است. پیوند جذب در $462 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ و $530 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ به ترتیب بیانگر واکنش‌های تجزیه Si-O-Si و Al-O-Si است. قله در $626 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ با پیوند Si-O-Al همخوانی دارد و پیک در $850 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ مربوط به تغییر فرم پیوندهای Al-Mg-OH

در آنالیز EDX به صورت انتخابی دستگاه قابلیت به تصویر کشیدن نقاطی از سطح نمونه که احتمال حضور عنصر مورد نظر وجود داشته باشد را داراست [۷]. تصویر حاصل نشان دهنده نقاط رنگی است که هر نقطه بیانگر وجود عنصر مورد بررسی در سطح نمونه است. با تلفیق نتایج به دست آمده از این آزمایش و نتایج آنالیز XRD می‌توان محل‌هایی از نمونه که دارای کانی خاص است را در تصویر SEM مشخص ساخت. نحوه کار به این صورت است که برای تصویر کشیدن در آنالیز EDX از یکدیگر عنصری را برای به تصویر کشیدن در آنالیز EDX انتخاب می‌کنیم که تنها در یکی از دو کانی مورد نظر وجود دارد. به عنوان مثال در تصویر EDX در شکل ۴ عناصر Si و Al به منظور تشخیص مونت موریلونیت از کوارتز و کریستوبالیت مورد استفاده قرار گرفت زیرا مونت موریلونیت هر ۲ عنصر را در ساختار خود دارد اما کوارتز و کریستوبالیت در ساختار خود دارای Si هستند ولی Al ندارند. در نتیجه نقاط رنگی نشان دهنده وجود یا عدم وجود Al مبنای مناسبی برای تفکیک مونت موریلونیت و کوارتز از یکدیگر است. به این ترتیب در تصویر SEM در مکان‌هایی که Si وجود دارد اما Al حضور ندارد می‌تواند به دلیل وجود کریستوبالیت یا کوارتز باشد. به عنوان مثال در تصاویر مربوط به نمونه (پ) مشاهده می‌شود که نقشه Si و Al به خوبی بر هم منطبق است که حذف شدن کریستوبالیت و کوارتز را اثبات می‌کند. این امر در نتایج XRD قبلاً به اثبات رسیده بود و شدت قله‌های این دو کانی به شدت کاهش یافته بودند. در مورد دو نمونه خام بنتونیت (نمونه الف) و نمونه نانورس خالص شده با فرآیند سانتریفیوژ تفاوت‌هایی در مناطق حضور Si و Al به چشم می‌خورد.

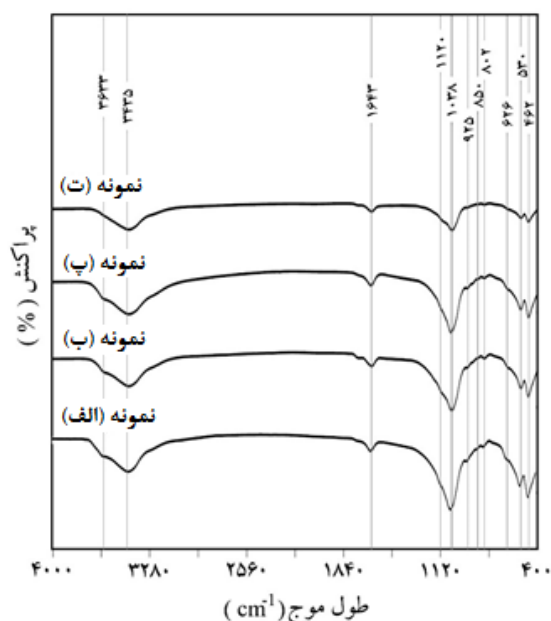
به تصویر کشیدن عنصر Ca می‌تواند جهت بررسی پراکندگی ناخالصی کلسیت نسبت به مونت موریلونیت مورد

آمده قبل است. با توجه به نتایج به‌دست آمده هیچ‌گونه جذبی بیان‌کننده وجود ناخالصی‌های آلی در نمونه‌های نانورس مشاهده نمی‌شود.

است. قله قوی $1038 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ مربوط به پیوندهای کششی Si-O است که شاهدهی بر وجود سیلیس و کوارتز به عنوان ناخالصی در نانورس‌های تولیدی است که موید نتایج به‌دست



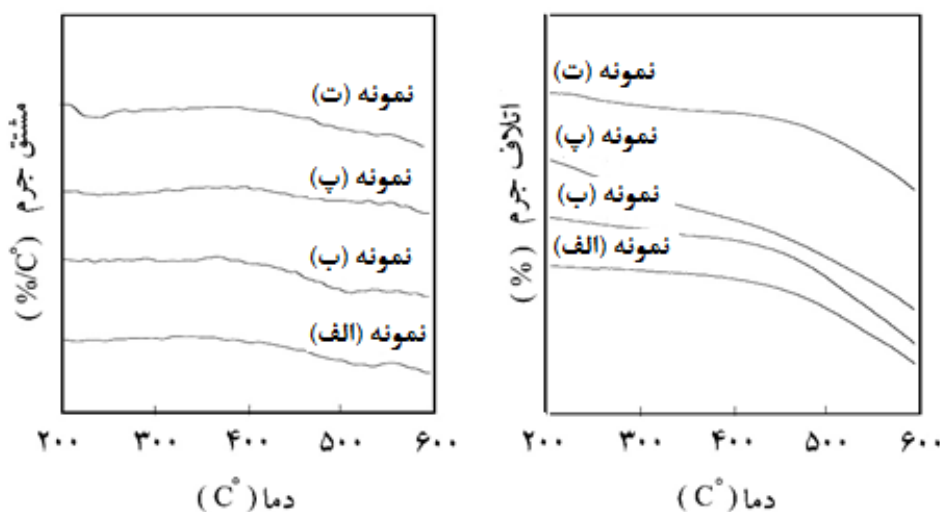
شکل ۴ تصویر EDX نمونه‌ها برای شناسایی عناصر سیلیس، اکسیژن، آلومینیوم، آهن، کلسیم و منیزیم در نمونه‌های مختلف رس خام و نانورس خالص شده (نام نمونه‌ها با توجه به جدول ۱).



شکل ۵ الگوی طیف‌سنج فروسرخ نمونه رس خام و نانو رس‌های خالص شده (نام نمونه‌ها با توجه به جدول ۱).

یکی دیگر از آنالیزهای انجام شده که در راستای شناخت ناخالصی‌های همراه مونت موریلونیت در این تحقیق معرفی شده است آنالیز گرمایی است. در روش بررسی گرمایی تغییر در خصوصیت ماده را به واسطه قرار گرفتن در برابر تغییرات دمایی مورد ارزیابی قرار می‌دهد [۱۰، ۱۱]. بررسی گرمایی (TG) در گستره دمایی 600°C تا 100°C با نرخ واکنش 10°C/min درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در اتمسفر نیتروژن برای نمونه‌های نانورس انجام شد (شکل ۶). اثبات شده است که کانی مونت موریلونیت در گستره دمایی 600°C تا 200°C تخریبی ندارد و

قله‌ای هم برای آن مشاهده نمی‌شود زیرا تخریب دمایی مونت موریلونیت در 900°C است و مونت موریلونیت فقط در گستره 200°C تا 100°C کاهش وزن و نیز قابلیت از دست دادن آب میان لایه‌ای را دارد. یکی دیگر از اهداف استفاده از این روش شناسایی حضور مواد آلی همراه مونت موریلونیت است که نتایج نشان می‌دهد که هیچ گونه ناخالصی آلی همراه رس وجود ندارد، زیرا ناخالصی‌های آلی در گستره دمایی 450°C تا 250°C کاهش وزن نشان می‌دهند که در اینجا قله‌ای در این گستره دیده نمی‌شود.



شکل ۶ نتایج بررسی گرمایی (TG، شکل سمت راست) و نتایج آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DTA، شکل سمت چپ) نمونه رس خام و نانو رس‌های خالص شده (نام نمونه‌ها با توجه به جدول ۱).

قدردانی

نگارندگان از دانشگاه صنعتی اصفهان بخاطر پشتیبانی از این پژوهش، صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایند. از داوران محترم مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران به خاطر راهنمایی‌های ارزنده آن‌ها تقدیر و تشکر می‌شود.

مراجع

- [1] Shirzad-Sibonia M., Khataee A., Hassanid A., Karaca S., "Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies", *Comptes Rendus Chimie* 18(2) (2015) 204-214.
- [2] Nguemtchouin M. G. M., Ngassoum M. B., Kamga R., Deabate S., Lagerge S., Gastaldi E., Chaliere P., Cretin M., "Characterization of inorganic and organic clay modified materials: An approach for adsorption of an insecticidal terpenic compound", *Applied Clay Science*, 104 (2015) 110-118.
- [3] Brigatti M.F., Galán E., Theng B.K.G., Chapter 2, "Structure and Mineralogy of Clay Minerals", in *Developments in Clay Science*, B. Faïza and L. Gerhard, Editors. 2013, Elsevier. 21-81.
- [4] Bergaya F., Lagaly G., Chapter 1 – "General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in *Developments in Clay Science*", B. Faïza and L. Gerhard, Editors. 2013, Elsevier. 1-19.
- [5] Xi Y., Ding Z., He H., Frost R. L., "Structure of organoclays - an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study". *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 (2004) 116-120
- [6] Brindley G.W., "Quantitative X-ray mineral analysis of clays. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*", 1980 411-438.
- [7] Veiskarami M., Sarvi M.N., Mokhtari A.R., "Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt", *Applied Clay Science*, 120 (2016) 111-120.
- [8] Gharagozlou M., Naghibi S., "Preparation of vitamin B12-TiO₂ nanohybrid studied by TEM, FTIR and optical analysis techniques", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 35 (2015) 166-173.

قله کوچکی که در گستره دمایی $500-600^{\circ}\text{C}$ دیده می‌شود احتمالاً مربوط به کانی رسی ایلیت است که در بررسی XRD نمونه‌های تیمار شده نیز به آن اشاره شد. نکته مهم امکان تعیین درصد ایلیت همراه مونت موریلونیت یا استفاده از این بررسی است که می‌تواند درصد کمی از این ناخالصی همراه مونت موریلونیت در نمونه‌های رسی به دست دهد. این قله در نمونه (الف) و (ت) شدت و شیب بیشتری دارد در حالی که در نمونه (پ) این قله مشهود نیست و در نتایج XRD هم مشاهده شد که در نمونه (پ) همه کانی‌های همراه از جمله ایلیت حذف شده‌اند (شکل ۱). ایلیت معمولاً همراه مونت موریلونیت دیده می‌شود زیرا ایلیت حاصل هوازگی موسکویت و دگرسانی و دیازنز دفنی اسمکتیت‌ها است که با نتایج بررسی گرمایی همخوانی دارد [۱۵].

برداشت

۴ نمونه رس مونت موریلونیت با خصوصیات متفاوت در روند خالص‌سازی جهت تولید نانورس با روش‌های مختلف تحلیلی مشخصه‌یابی شد و ویژگی‌های آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. روش‌های بررسی نیز به ترتیب شامل XRD، SEM/EDX، FTIR و TG/DTA است. نتایج به دست آمده حکایت از آن دارد که در فرآیند تولید نانورس با خلوص بسیار بالای مونت موریلونیت ترکیبی از روش‌های شناسایی می‌تواند برای مشخص کردن خلوص موجود در نمونه‌ها کاربرد داشته باشد. ترکیب نتایج XRD، SEM/EDX و CEC می‌تواند در مورد میزان خلوص مونت موریلونیت موجود در نمونه‌های نانو رس به کار آید و نیز ریخت‌شناسی ناخالصی‌های معدنی غیر رسی همراه را مشخص سازد. در مورد ناخالصی‌های آلی نیز ترکیب روش‌های FTIR و TG/DTA برای شناسایی و میزان آن می‌تواند راه گشا باشد. به علاوه در شناسایی میزان و نوع ناخالصی‌های رسی (مانند ایلیت) همراه مونت موریلونیت در نمونه‌های نانورس ترکیب روش‌های XRD نمونه‌های تیمار شده با مواد مختلف و تجزیه گرمایی جواب قابل قبولی به دست می‌دهد. نتایج به دست آمده در این پژوهش می‌تواند برای بهبود روش‌های خالص‌سازی و تولید نانورس در مصارف متعددی همچون تولید نانوکامپوزیت‌ها و داروسازی کمک شایانی داشته باشد.

- [16] He H., Ma Y., Zhu J., Yuan P., Qing Y., "Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration". *Applied Clay Science*, 48 (2010) 67-72.
- [17] Meier L.P., Kahr G., "Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine". *Clays and Clay Minerals*, 47 (1999) 386-388.
- [18] Bergaya F., Lagaly G., Chapter 7.1, "Purification of Natural Clays", *Developments in Clay Science*, B. Faïza and L. Gerhard, Editors. 2013, Elsevier 213-221.
- [19] Earley J.W., Osthaus B.B., Milne I.H., "Purification and Properties of Montmorillonite". *American Mineralogist*, 38 (1953) 707-724.
- [20] Aroke U.O., El-Nafaty U.A., "XRF, XRD and FTIR Properties and Characterization of HDTMA-Br Surface Modified Organo-Kaolinite Clay". *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 4 (2014) 817-825.
- [21] Alabarse F. G., Conceição R. V., Balzaretti N. M., Schenato F., Xavier A. M., "In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure". *Applied Clay Science*, 51 (2011) 202-208.
- [9] Xue W., He H., Zhu J., Yuan P., "FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67 (2007) 1030-1036.
- [10] Zhou Q., Frost R. L., He H., Xi Y., "Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay—The XRD and TG study". *Journal of Colloid and Interface Science*, 307 (2007) 50-55.
- [11] Lv G., Chang P.-H., Xing X., Jiang W.-T., Jean J.-S., Li Z., "Investigation of intercalation of diphenhydramine into the interlayer of smectite by XRD, FTIR, TG-DTG analyses and molecular simulation". *Arabian Journal of Chemistry*, in press.
- [12] Thuc C.-N. H., Grillet A.-C., Reinert L., Ohashi F., Thuc H. H., Duclaux L., "Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites". *Applied Clay Science*, 49 (2010) 229-238.
- [13] Hillier S., D.G. Lumsdon, "Distinguishing opaline silica from cristobalite in bentonites: a practical procedure and perspective based on NaOH dissolution". *Clay Minerals*, 43 (2008) 477-486.
- [14] Gruner J.W., "Cristobalite in bentonite". *American Mineralogist*, 25 (1940) 587-590.
- [15] USGS, A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. Washington, DC, US, Geological Survey, 2001.