سنتز ائروژلهای سیلیکایی نانومتخلخل جهت جذب و جداسازی مواد هندروکرینی از آب

ليلا اميرخاني'، حسن برگزين'، جعفر صادق مقدس''،محمد مهدي احديان"

١. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات پدیدههای انتقال، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز ۲. دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات پدیدههای انتقال، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند Jafar.moghaddas@sut.ac.ir

۳. استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف

مشخصات مقاله

تاريخچه مقاله : دریافت ٣٠ دی ١٣٨٨ BTX دریافت پس از اصلاحات ۲۲ حرداد ۱۲۸۹ هرام در اولین بار جذب ترکیبات یذیرش نهایی ٤ مهر ١٣٨٩

كلمات كليدى : سبليکا ائروژل نانومتخلخل جذب سطحى $\mathrm{gr/cm}^3$ آلایندههای آلی $_\mathrm{L}$ خشک کردن در فشار محیط \rm{m}^2/\rm{gr} حشک کردن در فشار محیط

چکیدہ

ائروژلهای سیلیکایی توسط روش خشک کردن در فشار محیط و با ماده اولیه سدیم سیلیکات با موفقیت در این کار سنتز شد و برای گرفت. اثر پارامترهای مختلف در سنتز ائروژل سبلیکایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از ابزوپروپیل الکل، حلال هگزان نرمال و ۲۰ درصد حجمیتری متیل کلرو سیلان در مرحله اصلاح سطح، منجر به ائروژلهای سیلیکایی نانومتخلخل با سطح ویژه بسیار بالا میگردد. تعیین خواص ائروژلهای سنتز شده نتایجی چون دانسیته قوزیع باریک اندازه حفرات به طور متوسط nm ۱۶ او $\cdot \cdot \text{ m}^2/\text{gr}$ $\rm C$ ہیں سے منصوب کی انتخاب کر اور تعلیم کے انتخاب کر ا ویژگیها، به بررسی خواص جذب این ترکیبات و مقایسه آنها پرداخته شد. در غلظتهای بالا جذب انواع مواد آلی، نشان داد ائروژلهای سبليکايي ظرفيت جذب بسيار بالاتري نسبت به جاذب کربن اکتيو دارند. بررسی ایزوترم جذب برای ترکیبات BTX در غلظتهای پایین، نشان داد ائروژلهای سیلیکایی با دقت خوبی از مدل فروندلیچ تبعیت میکنند.

* عهده دار مکاتبات

حقوق ناشر محفوظ است.

۱– مقدمه

فناوری نانو در انواع فرایندها وارد شده و سبب ایجاد تحولات چشمگیری در صنایع مختلف شده است. ساختارهای مختلفی از نانومواد به صورت نانوذره، نانولوله، نانوسیم، نانویوسته، نانوامولسیون، نانولایه، نانوفيبر و نانوشيپوره و ... هماكنون به صورت تجارى و يا تحقيقاتي مورد استفاده هستند. دو چالش عمده در استفاده از انواع نانومواد وجود دارد: امکان یخش شدن و ایجاد اثرات سوء آنها در محیط زیست و امکان تجمع یافتن و کلوخه شدن نانومواد و رسوب و کاهش کارایی آنها به واسطه فعالیت بالای سطحی. به منظور رفع این دو چالش اساسی، دسته دیگری از نانومواد که در سالهای اخیر توجه بسیار زیادی به آن شده است، ائروژلها میباشند [۱]. در صورتی که بتوان ژل را بدون اینکه ساختار جامد آن تغییر نماید، خشک نمود و مایع درون حفرات آن را با هوا جايگزين نمود ائروژل تشكيل میشود. ائروژلها از به هم پیوستن نانومواد در ساختار سهبعدی با اندازه حفرات نانومتری به دست میآیند [۲]. به عبارت دیگر ائروژلها ساختارهای نانومتخلخل از مواد مختلف میباشند که اندازه حفرات در آنها در ابعاد چند نانومتر است. ائروژلها علاوه بر اینکه خصوصیات نانوذرات را دارا مىباشند مشكل پخش شدن نانوذرات در محيط زيست و همچنين به هم پيوستن و رسوب آنها را از بین میبرند. اولین ساختار ائروژل سیلیکایی در سال ۱۹۳۱ توسط کیستلر` از آب شیشه ساخته شد [۱، ۲]. با گذشت زمان انواع ائروژلها از مواد اولیه مختلف ساخته و در کاربردهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفت. ساخت زئولیتها به عنوان مواد دارای اندازه حفرات کمتر از ۲ نانومتر از زمانهای بسیار دور صورت میگرفته است ولی توانایی ساخت موادی با اندازه حفرات كنترل شده بين ٢ تا ٥٠ نانومتر از سالهای ۱۹۹۰ به بعد صورت گرفته است. در شکل (۱) تاریخچه تولید ساختارهای نانومتخلخل نشان داده شده است. طبق تعریف سازمان آیوپاک^۲، مواد دارای اندازه حفرات کمتر از ۲ نانومتر، میکرومتخلخل، مواد دارای

اندازه حفرات بين ٢ تا ٥٠ نانومتر، نانومتلخلخل يا مزومتخلخل و مواد دارای اندازه حفرات بیشتر از ٥٠ نانومتر، ماكرومتخلخل ناميده مى شوند [٣]. قابليت توليد مواد نانو متخلخل، به کمک شناخت فناوری نانو و به خصوص روش سل ژل حاصل شده است. انواع مختلفی از مواد متخلخل تولید می شوند که مناسب است جایگاه دقیق ائروژلها نسبت به آنها بررسی گردد. در شکل (۲) موقعیت ائروژلها نسبت به سایر مواد متخلخل نشان داده شده است. ائروژلها جزء مواد مزومتخلخل هستند كه اندازه حفرات بين ٢ تا ٥٠ نانومتر و داراى تخلخل بالای ۷۰ درصد بوده و به عنوان جاذب کاربرد دارند [۳]. اندازه حفرات مواد متخلخل تاثیر بسیار زیادی در کارایی و خواص آنها دارد.

شكل (١): تاريخچه ساخت مواد مزومتخلخل سيليكايي [٣].

کنترل اندازه حفرات و تولید موادی با بازه باریک توزیع اندازه حفرات هدف اصلی فناوری نانو در این حيطه است. مواد نانومتخلخل به دو صورت حفرات منظم نامنظم تولید میشوند. روشهای تولید ٯ نانوساختارهای متخلخل منظم و نامنظم بسیار متفاوت است. ائروژلها جزء مواد نانومتخلخل نامنظم (آمورف) میباشند. در شکل (۲) اندازه توزیع اندازه حفرات و میزان تخلخل مواد گوناگون ارائه شده است [٣، ٤].

 $\frac{1}{2}$ Kistler $\frac{2 \text{ HIDAC}}{2 \text{ HIDAC}}$

IUPAC

ائروژلهای سیلیکایی از مواد اولیه مختلفی مانند الكوكسيدها، آب شيشه، فوم شيشه و … توليد مىشوند. تحقیقات صورت گرفته عمدتا بر مبنای تولید ائروژلها از انواع الکوکسیدها و خشکسازی به روش فوق بحرانی بوده است [٢، ٤].

نیاز به کاهش هزینههای تولید و روش ایمنتر و کم هزینهتر سبب گشته تا هماکنون توجه عمده به تولید ائروژلهای سیلیکایی از آب شیشه و به روش خشک می حذف آلایندههای BTX از آب توسط ائروژلهای سازی در محیط اتمسفر صورت گیرد [٥].

شکل(۲): مقایسه توزیع اندازه حفرات و میزان تخلخل مواد مختلف با مواد نانومتخلخل [٣].

ائروژلهای سیلیکایی که با انواع روشها تولید میشوند دارای سطح ویژه ۵۰۰ تا ۱٦۰۰ متر مربع بر گرم، چگالی ۰/۰۰۵ تا ۰/۱ گرم بر سانتیمتر مربع، اندازه حفرات ٢ تا ٥٠ نانومتر (مزومتخلخل)، اندازه ذرات ٥ تا ۲۰ نانومتر، ضریب انتقال حرارت بسیار پایین در حدود ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۲ وات بر متر کلوین، اندیس عبوردهی حدود ١ و ثابت دى الكتريك پايين مىباشند [٢]. با توجه به خصوصیات منحصر به فردی که این نوع مواد دارند، دارای کاربردهای بسیار زیادی در صنایع مختلف هستند، از جمله استفاده به عنوان پایه کاتالیست، غشاهای جداسازی گازها، جمع کننده گرد و غبار فضایی، استفاده در راکتورهای چرنکوف`، سیستمهای اپتيكى، عايقھاى حرارتى، عايقھاى صوتى، پوششھاى آب گريز، خازنها و ... [٢، ٦].

با توجه به سطح ویژه بسیار بالا و قابلیت کنترل اندازه حفرات و گروههای عاملی سطحی، در حوزه جداسازی انواع مواد از یکدیگر بسیار پتانسیل بالایی دارند. جداسازی آلایندههای مختلف از مایعات، گازها و خاک به کمک ائروژلهای سیلیکایی صورت گرفته است $\sqrt{9-y}$.

کاربرد ائروژلهای سیلیکایی به عنوان جاذب برای سیلیکایی سنتز شده بر پایه سدیم سیلیکات و خشک کردن در فشار محیط تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته BTX توسط ائروژلهای سیلیکایی بر اساس آلکوکسایدهای سیلیکونی بوده که موادی گرانقیمت و خطرناک بوده و []

عمدهترین چالش در سنتز ائروژلهای سبلیکایی ابداع روشهای نوین جهت تولید ارزانتر آنها میباشد.

در این مقاله سنتز ائروژلهای سبلیکایی از ماده اولیه آب شیشه و به روش خشکسازی در دما و فشار محیط صورت گرفته و با مواد گوناگونی خواص سطحی آنها تحت فرایند قرار گرفته است. تولید به روش خشک سازی در شرایط اتمسفریک و ماده اولیه سدیم سیلیکات ارزانترین روش تولید ائروژلهای سیلیکایی میباشد که در این کار اثر چندین پارامتر از جمله اثر الکلهای مختلف، حلال های مختلف، درصدهای مختلف مواد بهبود دهنده سطح و نوع ماده بهبود دهنده سطح در سنتز این مواد مورد بررسی قرار گرفته تا بهترین کیفیت با هزینه کم حاصل گردد. در این تحقیق، کارایی ائروژلهای سپلیکایی در جداسازی مواد هیدروکربنی مختلف از آب مورد بررسی قرار گرفته است. جذب مواد آلی در دو حالت جذب مواد هیدروکربنی در غلظتهای بالا و جذب ترکیبات BTX از آب در غلظتهای پایین برای اولین بار آزمایش شده و نتایج حاصل بررسی و با جاذبهای متداول مقايسه شده است.

٢- آزمايشها ٢-١- مواد اوليه در سنتز ائروژل سیلیکایی از سدیم سیلیکات با

¹ Cherenkov

 \sim جگالی نسبی ۱/۳۰ شامل SiO2:Na2O با نسبت وزنی : \mathbf{r}/\mathbf{r} IPA)` ايزويروپيل الكل $(HMDZ)^{v}$ و هگزا متيل دی سيلازان "(HMDZ) استفاده شد، که همگی از شرکت مرک آلمان تهده شدند. برای فرایند تعویض یون محلول سدیم سیلیکات، از رزينهاي تعويض يوني IR-120H⁺ Amberlite كه مربوط به شرکت مرک آلمان بود، استفاده شد.

۲–۲– سنتز ائروژلهای سیلیکایی

به طور کلی سنتز ائروژلهای سپلیکایی به سه مرحله کلی تقسیم میشود: ۱– آمادهسازی ژل، ۲– مرحله پیرسازیٔ و تعویض حلال، ۳- مرحله اصلاح سطح و خشک کردن ژل. شکل (۳) دیاگرام مراحل مختلف سنتز را نشان میدهد.

۲–۲–۱– آماده سازی ژل

محلول سديم سيليكات با چگالى ١/٣٥ به كمك آب دیونیزه تا حدی رقیق میشود که به چگالی ۱/۰۷ برسد. سپس از رزینهای تبادل یونی برای جایگزینی پونهای H^+ با يونھای Na^+ $+$ \cdots N_0 ⁺ نسبت همحجم این رزینها استفاده میشود و محلول سديم سيليكات با رزينها به مدت ١٥ دقيقه مخلوط می شود تا عمل تبادل به طور کامل انجام شود. قبل از $\rm pH$ انجام عمل تبادل يوني میباشد، ولی پس از انجام تبادل پونی به علت آزاد شدن + $\rm pH$ $\rm H^{+}$ يون های $\text{H}^{\text{+}}$ بون های

 $\rm pH$ برای تشکیل ژل، باید کاتالیست هیدروکسید آمونیوم یک مولار بین ۳/۸ تا ٥ تنظیم شود. سپس محلول حاصل به ظروف تفلونی دربدار منتقل شده و زمان لازم برای تشکیل ژل داده میشود، که ممکن است این زمان از چند دقیقه تا چندین $\rm pH$ ساعت (بسته به

۲–۲–۲– مرحله پیرسازی و تعویض حلال

بعد از تشکیل ژل، به ژل حاصل به مدت ۳ ساعت زمان داده می شود تا مرحله پیرسازی را، در محیط غیرقابل نفوذ بوسیله هوا طی کند. مرحله پیرسازی به منظور کامل شدن واکنشهای تشکیل ژل و نیز استحکام ساختار ژل میباشد و خطر شکستن آن را کاهش می دهد. مرحله تشکیل ژل و پیرسازی در دمای ٦٠ درجه سانتیگراد انجام میگیرد. بعد ژل حاصل به مدت ٣٦ ساعت به ترتيب در الكل و حلال قرار داده مى شود تا مرحله پیرسازی در الکل و تعویض حلال را طی کند. این مرحله هم در دمای ٦٠ درجه سانتیگراد انجام می شود. کل فرایندهای مرحله پیرسازی و تعویض حلال و مراحل بعدى اصلاح سطح در دماى ٦٠ درجه انجام میگیرد تا سرعت انجام واکنشها بیشتر و زمان انجام واکنشها کوتاهتر شود، به دلیل فرار بودن حلالهای بکاررفته در انجام واکنشها امکان انجام واکنش در دماهای بالاتر وجود ندارد. زمان بهینه نیز برای انجام واکنشها ۳٦ ساعت میباشد، چرا که در زمانهای کمتر واکنشها به طور کامل انجام نشده و ساختار مطلوب ايجاد نمى شود.

۲–۲–۳–مرحله اصلاح سطح و خشک کردن ژل

به کمک درصد مشخصی از عوامل اصلاح سطح در حلال عمليات اصلاح سطح به مدت ٢٤ ساعت و در دماي ٦٠ درجه سانتيگراد انجام مي شود. بعد از طي اين مرحله و تخلیه محلول اصلاح سطح، ژل اصلاح شده خشک می شود. مراحل خشک کردن به ترتیب به مدت ٢٤ ساعت در دمای محیط، بعد به مدت یک ساعت در دمای ٦٠ درجه سانتيگراد و يک ساعت در دمای ١٦٠ درجه سانتیگراد صورت میگیرد. افزایش دما در طول مرحله خشککردن به منظور جلوگیری از ایجاد شوک حرارتی به صورت تدریجی انجام میشود.

 $\frac{1}{1}$ Isomonylelechol

¹ Isopropylalcohol
² Trimethylchlorosilane
³ Hexamethyldisilazane
⁴ Aging

شکل (۳): دیاگرام کلی از مراحل مختلف سنتز

۲–۳– آنالیز نمونهها و تعیین ویژگیها

چگالی توده ائروژلها با تـوزین حجـم مشــخص از نمونه توسط ترازو با دقت °-۱۰ به دست آمـد. مســاحت N_2 سطح بوسیله آنالیز BEL) BET، ژاپن) از مقدار گاز جذب شده در فشارهای نسبی مختلف تعیین شـد. پخـش گرم) وزن شده (m₁) و بعد داخل ترکیب آلی قرار گرفت انــدازه حفــرات از نتــايج BJH نمونهها با تعیین زاویه تمـاس (θ) آب بـا سـطح ائـروژل تعیین شد. پیوندهای آلی و غیر آلی موجود در ائروژلهـا $\left(\mathbf{p} \right)$ با استفاده از آنالیز جذب اشعه مادون قرمز PU FTIR) دقت توزین گردید (m $\left(\mathbf{m}_{2}\right)$. ظرفیت جاذب 9800 Philips C-H Si-C Si-O-Si Si-OH -OH مطالعــه شــد. كــاهش وزن تفاضــلى و تغييــرات فــازى نمونه ها در اثر تغییرات دما توسط تجزیه TG در محیط Diamond نوم TG-DTA نوع Diamond ه مسرکت Perkin Elmer، از دمسای ۳۰ تسا \sim° درجه سانتیگراد و با نرخ حرارت دهی ۱۰ $^{\circ}$ ۲۰ انجام شد. مورفولوژی و ساختار حفرات سیلیکا ائروژل توسط آنــــــاليز ميكروســـــــكوپ الكترونـــــــى روبشـــــــى TS5136MM,SEM $\rm BTX$ تركيبـات دستگاه طیفسنجی ماوراء بنفش- مرئی (UV/VIS

۲–۴– تعیین ظرفیت جذب ائروژلهای سیلیکایی

جذب ترکیبات آلی در دو قسمت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت: جذب ترکیبات آلی در غلظتهای بالا به منظور يافتن حداكثر ظرفيت جذب ائروژل*ه*ای منظور بررسی کارایی جاذب و یافتن مکانیسم جذب جاذب از طريق مقايسه با مدلهای جذب سطحی.

۲-۴-۱- جذب در غلظتهای مالا

جذب در غلظتهای بالا به صورت سیستم خشک (جذب از ماده خالص) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با جاذب تجاری کربن اکتیو گرانولی با خصوصیات فیزیکی معلوم مقایسه گردید. به منظور یافتن حداکثر ظرفیت جذب ترکیبات آلی توسط ائروژلهای سیلیکایی، ترکیبات آلی مختلف از جمله سه نوع ترکیب نفتی (بنزین، نفت سفيد و نفتخام)، دو آلكان (هگزان و هپتان) و سه ترکیب آروماتیک (بنزن، تولوئن، زایلن) مورد آزمایش قرار گرفتند.

ابتدا جاذب توسط ترازوی دیجیتالی (با دقت ¹⁰⁰⁶ و پس از آنکه به طور کامل توسط مایع خیس شد، از داخل مایع برداشته و بر روی کاغذ صافی قرار داده شد تا مایع آلی جذب نشده از آن جدا شود و بار دیگر به (١) بدست آمده و بر اساس جرم ماده جذب شده بر واحد جرم (١ گرم) جاذب گزارش می شود.

 (1)

با توجه به فوق آبگریز بودن نمونههای ائروژل و عدم امتزاج پذیری ترکیبات هیدروکربنی با آب در غلظتهای بالا و باقی ماندن این ترکیبات بر روی سطح آب، نتایج به دست آمده برای جداسازی این ترکیبات از آب در غلظتهای بالا توسط ائروژلهای سیلیکایی با نتایج بدست آمده در سیستم خشک یکسان بود.

۲–۲– جذب ترکیبات BTX در غلظتهای پایین

به منظور بررسی کارایی جاذب در جذب ترکیبات آلی حل شده در آب در غلظتهای پایین، آلایندههای بنزن، تولوئن و زایلن در سیستم ناپیوسته از آب حذف شدند.

٢-٢-٢-١- سينتيک جذب

برای بدست آوردن نتـایج دقیـق، آزمایشـات جـذب بايد تحت شرايط تعادلى انجـام گيـرد. بـه منظـور يـافتن مینیمم زمان تعادلی برای حذف ترکیبات آلی، نمونههـای آب حاوى آلايندههاى بنـزن، تولـوئن و زايلـن بـا غلظـت اولیه معلـوم، بــه طـور جداگانــه در ظـروف در بســته در معـرض مقـدار مشخصـی از جـاذب پـودری در شـرایط یکسان قرار گرفت و در بازههای زمانی مشـخص غلظـت نهایی پس از جدا کردن جـاذب، توسـط دسـتگاه طیـف سنجی ماوراء بنفش- مرئے تعیین شد. زمـان تعـادلی وقتی بدست آمد که با گذشت زمـان تغییـری در غلظـت ثانویه مشاهده نشد. ظرفیت جذب(گرم بـر گـرم جـاذب) در زمان مشخص توسط رابطه (۲) بدست میآید:

$$
q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \tag{7}
$$

ن من الله $\rm C_e$ الله $\rm C_0$ علظت نهايى G كه $\rm q$ علظت نهايى برابر جرم جاذب و V حجم محلول است [\vee ۱۰].

٢-٢-٢-٣-تعادل جذب

پس از تعیین زمـان تعـادلی بـرای حـذف ترکیبـات از آب، ایزوترم جذب این ترکیبـات از آب بوسـیله ${\rm BTX}$ مخلوط کردن مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب در حجـم معلـوم آب حاوی آلاینده در ظروف دربسته، در غلظتهای اولیه مختلف بدست می آید. جذب آلایندهها در دمای محیط انجام میشود. به منظور جلوگیری از ایجاد خطاهای ناشی از تبخیـر آلاینـدههـا، حجـم کـم ظـروف در بسـته حاوی سیستم جذب ، شامل هوا بود.

۳-نتایج و بحث

۳–۱-تاثیر حلالهای مختلف در خواص فیزیکی ائروژلهای سنتز شده

در طول مرحله اصلاح سطح، گروههای عاملی OHبر روی سطح ژلهای مرطوب، که باعث فروپاشی و خرد شدن ژلها در طول مرحله انقباض میشوند، به گروههای عاملی هیدروکربنی اصلاح میشوند که واکنش نشان نمی دهند. قبل از مرحله اصلاح سطح به عنوان یک پیش نیاز، آب درون حفرات باید با مایعات آلی جایگزین شود. به منظور سنتز ائروژلها با خواص فیزیکی مورد نظر مثل: شفافيت بالا، چگالی پايين، آب گريزی بالا، یکپارچگی، پایداری حرارتی بالا، به کمک ماده اولیه آب شیشه، الکلها و حلالهای مختلف مورد آزمایش قرار گر فت.

برای مطالعه اثر الکلها و حلالهای مختلف در خواص فیزیکی ائروژلهای سنتز شده، سه نوع الکل و دو نوع حلال استفاده شده است که در جدول (١) نحوه استفاده از ترکیبات آمده است. الکلها و حلالهای انتخاب شده جزء معمولترين الكلها و حلالها مىباشند که در سنتز ائروژلها مورد استفاده قرار میگیرند.

جدول(۱): الكلها و حلالهای مورد استفاده در سنتز

 $14 - 81$

شکل (٤) ائروژلهایی که به کمک سه نوع الکل و دو نوع حلال در شرایط مشابه سنتز شده است را نشان می دهد. از شکل مشخص است که نمونه ۱ نسبت به سایر نمونهها شفافتر است. شفافیت نمونهها را میتوان به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی و ماورای بنفش تعیین کرد. در مورد نمونه بسیار شفاف ۱ در طول موج

۷۰۰ نانومتر ۷۰ درصد شفافیت داشتیم. درمورد نمونه های شفاف درصد شفافیت بین ٤٠ تا ٧٠ بود و نمونه های کدر درصد شفافیت زیر ٤٠ درصد بود. نمونه شماره ۲ و ۵ از سایر نمونهها یکپارچهتر بوده و ترک-های ظاهری کمتری دارند. همچنین از شکل مشخص است که اصلاح سطح نمونههای شماره ۳ و ٦ به صورت کامل انجام نشده است و نمونهها افت حجمی زیادی دارند. نتایج خواص بالک نمونههای سنتز شده در جدول (٢) لیست شده است. همانطوریکه میتوان از جدول (٢) نیز مشاهده کرد، نمونه ۱ چگالی کمتر، شفافیت بیشتر، فوق آبگریزی، و مینیمم کاهش حجم را دارد، که نشان می دهد مرحله اصلاح سطح به طور کامل انجام شده است. اصلاح نمونههای ۳ و ٦ به طور کامل انجام نشده است. نمونههای ۲ و ۵ تا حدی یکپارچه است، اما چگالی بالا و کاهش حجم نشان میدهد که اصلاح سطح به اندازه نمونههای ١ و ٤ انجام نشده است. نمونه ٤ \sqrt{IPA} by \sqrt{I} , by \sqrt{I} , by \sqrt{I} , by \sqrt{I} , by \sqrt{I} را نشان می،دهد، اما در مقایسه با نمونه ۱ یکپارچه n-Hexane سیست و ترکسی علی استعیار کمپیو علی علی است. Ethanol شده به روش فوق بحرانی است. بنابراین در ادامه، n-Hexane τ آزمایشات مختلف برای تعیین خواص نمونه ۱ انجام شد. نتايج بدست آمده نشان مىدهد كه نوع الكلها و حلالها n-Heptane ϵ بر خواص فیزیکی ائروژلهای سنتز شده کاملا موثر $TMCS/$ است $\lfloor 1 \rceil$.

n-Heptane الکلها برای کاهش کشش سطحی آب حفرات با دیوارههای جامد بکار میروند و باعث میشوند آب n-Heptane $\sqrt{ }$. $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ حفرات به طور نسبی با الکلها جایگزین شوند. این کار به این دلیل انجام میشود که عوامل اصلاح سطح می توانند با آب حفرات واكنش شديدى داده و باعث شکست دیواردهای جامد شوند. الکلهای مختلف کشش سطحی مختلفی دارند. در این تحقیق درصدهای الکلهای بکار رفته کاملا مشابه بود. علاوه بر این الکلها بر تغییر pH آب نیز اثر دارند.

شکل (٤): نمونههای ائروژل سنتز شده با الکلها و حلالهای مختلف و فاز استخراج شده (محلول زرد رنگ)

در مرحله پیرسازی، واکنشهای انعقاد کامل نشده و ژل حالت نیمه پایدار دارد. از طرف دیگر در مرحله پیرسازی مولکولهای سیلیکا با دیواره واکنش داده و باعث تقویت آنها میشود و بعضی از مولکولهای سیلیکا از دیواره جدا شده و در محلول حفرات حل می شوند. در مرحله اصلاح سطح، عوامل اصلاح سطح با الکلها واکنش میدهد. گزارش شده است که استفاده از الكل سرعت واكنش بالاى TMCS با آب حفرات، كه منجر به ترک خوردگی ائروژل میشود، را کاهش 61

می دهد [۱۲]. متانول و اتانول الکلهای نوع اول هستند و می توانند pH آب حفرات را در مرحله پیرسازی تحت پروپانول الکل نوع دوم است. کشش سطحی آنها به تاثیر قرار دهند. اختلاف بین pH مواد اولیه میتواند به ترتيب برابر ٢٢/٢٧ ، ٢٢/٢٧ و ٢١/٧ است.

از نظر کشش سطحی، میتوان گفت که استخراج آب حفرات برای اتانول بیشترین، سپس به ترتیب برا*ی* متانول و ایزوپروپیل الکل است. نتایج نشان داد که استخراج آب حفرات برای اتانول ۳ میلی لیتر، برای متانول ۲ میلی لیتر، اما در مورد ایزوپروپیل الکل، ۱/۸ میلی لیتر است. این نتایج نشان داد که با وجود کشش سطحی پایین ایزوپروپیل الکل، مکانیسم واکنش بین TMCS آب درون حفرات اثر میگذارد. نقش مهم دیگر الکلها این است كه الكل مى تواند با TMCS واكنش داده، و از واکنش سریع بین TMCS با آب حفرات و گروههای TMCS قبل از واکنش با گروههای سطحی OH– باید از واكنش سريع بين TMCS OH جلوگیری کند [۱۳]. از طرف دیگر، اتانول به طوربرگشت TMCS جلوگیری کند، واکنش ممکن است به طور یذیر با TMCS TMCS TMCS TMCS گروههای OH- دیواره انجام میشود، واکنش TMCS با الكل در جهت عكس توليد TMCS و تكميل واكنشهاى CH_3 تغییر گروههای OH - سطح به گروههای CH_3 انجام میشود [۱۲]. اگر بتوان سرعت واکنش بین TMCS و واکنش TMCS با آب حفرات و گروههای سطحی OH آب حفرات را کاهش داد، میتوان از ترک خوردگی می رابطه دارد. بنابراین سرعت واکنش TMCS در هپتان ائروژلها جلوگیری کرد [٥]. همانطوریکه از ائروژلهای سنتز شده میتوان مشاهده کرد، ائروژلهای سنتز شده با اتانول، یکپارچهتر از بقیه هستند. در مورد متانول، سایر ویژگیهای سیلیکا ائروژلهای سنتز شده با IPA واکنش با TMCS به طور کامل برگشتپذیر نبوده، و وقتی مرحله پیرسازی ژل مرطوب با متانول انجام شود، واکنش بین TMCS و گروههای OH- دیواره با واکنش TMCS میکند. این باعث میشود که TMCS کافی برای کامل شدن واکنشهای اصلاح سطح وجود نداشته باشد. این هر این مرحله دو عامل اصلاح سطح TMCS و پدیده برای هر دو نمونه سنتز شده با حلالهای هگزان و هپتان مشاهده شد که در شکل (٤) مشخص است.

> اختلاف شفافیت ائروژلهای سنتز شده با الکلهای مختلف ناشی از این واقعیت است که الکلهای مختلف

طور مستقیم در سایز حفرات، پخش سایز حفرات، قطر ذرات و سفتی ائروژلها تاثیر داشته باشد. شفافیت ائروژلها میتواند تحت تاثیر اندازه حفرات و یخش سایز حفرات قرار گیرد. بنابراین باید اختلاف شفافیت را برای ائروژلهای سنتز شده با الکلهای مختلف انتظار داشت.

حلالهایی چون هگزان و هپتان برای انتقال عوامل اصلاح سطح به داخل به داخل حفرات ژل و خارج كردن محصولات واكنش از داخل حفرات بكار مى رود. اين حلالها مكانيسم واكنش بوسيله عوامل اصلاح سطح را تحت تاثیر قرار نمی دهد، ولی می تواند مقاومت نفوذی را تحت تاثیر قرار دهد. واضح است که مولکولهای محيط حلال نفوذ كنند. بنابراين اگر حلال از نفوذ آسان غيركامل انجام شود يا سرعت واكنش كاهش يابد. قطبيت قرار دهد. همان طور که در شکل (٤) نیز مشخص است، ترکھای ایجاد شدہ توسط محلول اصلاح سطح هگزان کمتر از محلول هپتان است. اندازه ترکها با سرعت از محلول هگزان بیشتر بوده و محلول هگزان برای سنتز سیلیکا ائروژلهای یکپارچه بهتر است [۸٤، ۱۵]. در ادامه و محلول هگزان با روشهای مختلف آزمایش شده و نتایج مورد بررسی قرار گرفته است.

٣-٢-تاثير عوامل اصلاح سطح بر خواص فيزيكي ائروژلهای سنتز شده

HMDZ برای بررسی اثر عوامل اصلاح سطح بر خواص فیزیکی ائروژلهای سنتزشده بکار برده شد. الکل و حلال به کار برده شده در این مرحله ایزوپروپیل الکل و هگزان بود. در شکل (٥) میتوان نمونههای سنتز

شده را به کمک دو عامل اصلاح سطح مختلف مشاهده

نمونههای اصلاح شده با کمک HMDZ نسبت به نمونههای اصلاح شده با TMCS بیشتر است. این امر به دلیل وزن مولکولی بیشتر HMDZ است که باعث ايجاد ممانعت فضايي شده و انجام واكنش اصلاح سطح و نفوذ مولكول هاى HMDZ را داخل حفرات ساختار ژل سخت تر مے کند.

شکل(٥): ائروژلهای سنتز شده توسط عوامل اصلاح TMCS (ب) HMDZ (أب)

جدول(۳): خواص فیزیکی ائروژلهای سنتز شده توسط عوامل اصلاح سطح TMCS و HMDS

			$\overline{}$	
زاويه تماس	درصد كاهش حجم	أأرة اقتنت		اصلاح كننده
$\Lambda(\mathfrak{r})$				
فوق آبگريز		شفاف		TMCS
$\sqrt{(15)^2}$ آبگريز	٣٥	بسير شفاف		HMDZ

واكنش اصلاح سطح ژل سيليكا با عامل اصلاح TMCS

۳-۳-اثر درصد مواد اصلاح سطح بکاررفته در خواص فيزيكى ائروژلهاى سنتز شده

برای بهینه سازی میزان مواد اصلاح سطح بکاررفته در مرحله اصلاح سطح ژلها درصدهای مختلفی از اثر این عوامل مورد بررسی قرار گیرد. در شکل (٦) میتوان اثر این عامل را بر خصوصیات ظاهری (الف)
است از المروژان استفاهده کرد. درمورد TMCS درصدهای مختلف از ۸ تا ۳۰ درصد مورد آزمایش قرار گرفت و این نتیجه بدست آمد که مقدار ۲۰ درصد حجمی TMCS برای انجام اصلاح سطح کامل نمونهها کافی میباشد. پس از بکاربردن ۲۰ درصد حجمی عامل اصلاح سطح چگالی نمونه ها ثابت ماند.

شکل(۲): درصدهای مختلف TMCS (۱)۸٪ (۲)۰/۰٪ χ ro(J) χ r \cdot (o) χ ro(ϵ) χ r \cdot (r)

نتايج مربــوط بــه طيــف FTIR بــر روى نمونــه هــا – گواهی بر این امر بود.

لیلا امیرخانی، حسن بر گزین، جعفر صادق مقدس، محمد مہدی احدیان

شکل(۷): طیف FTIR برای نمونه های سنتز شده با (۵)۰/۵٪ (d) : ٢٠ ٪ (d) TMCS در محلول اصلاح سطح

همانطور که از شکل (۷) نیز مشخص است، پیک مربوط به پیوند OH- در نمونهای که با ۲۰٪ TMCS اصلاح شده است، از بین رفته است و بنـابراین اصـلاح سطح نمونه ها با ٢٠٪ كافي مي باشد.

۴–۴– تعیین خواص ائروژلهای سنتز شده

پس از بررسی پارامترهای مختلف چون تاثیر الکل ها و حلال های مختلف، عوامل اصلاح سطح مختلف و بهینه سازی درصد عوامل اصلاح سطح بکار رفته در سنتز ائروژلهای سیلیکایی، این نتیجه بدست آمد که استفاده از ایزوپروپیل الکل، حلال هگزان نرمال و ۲۰ درصد حجمیتری متیل کلروسیلان در مرحله اصلاح سطح، منجر به ائروژلهای سیلیکایی نانومتخلخل با سطح ویژه بسیار بالا میگردد. در این بخش خواص ائروژلهای سنتز شده در این شرایط، با تستهای Contact angle. TG/DTA .BJH BET .SEM اندازهگیری شد و نتایج در جدول (٤) آمده است. نتيجه مربوط به تست SEM نمونه سنتز شده نیز در شکل (۸) آمده است. همان طوریکه از شکل نیز مشخص است نمونههای سنتز شده دارای ساختار نانو متخلخل هستند.

علمی پژوهشی (مقاله کوتاه)

شکل(۸): نتیجه مربوط به تست SEM ائروژل سنتز شده

جدول (٤): ویژگیهای ائروژلهای سنتز شده در شرایط بهینه

۳–۵–ظرفیت جذب ائروژلهای سیلیکایی ۳–۵–۱–جذب ترکیبات آلی در غلظتهای بالا

جدول (٥) ميزان جذب جرمي مواد هيدروكربني (گرم جذب شده به گرم جاذب) برای جاذب ائروژل سیلیکایی و کربن اکتیو تجاری را نشان میدهد.

نتایج نشان میدهند که سیلیکا ائروژل ظرفیت جذب بسیار بالاتری را نسبت به کربن فعال دارد. به طوریکه نسبت جذب ائروژل سیلیکایی به کربن فعال در مورد نفت سفيد و نفت خام به ترتيب ١٩ و ٧٨ برابر است.

همانطور که از جدول نیز مشخص است افزایش .
ظرفیت جذب سیلیکا ائروژل برا*ی* ترکیبات مختلف به صورت زیر است:

ترکیبات نفتی> آلکانها> ترکیبات آروماتیک

جدول(٥): ظرفیت جذب ائروژلهای سیلیکایی در غلظتهای

۳-۵-۳- جذب ترکیبات BTEX در غلظتهای يايين

ابتدا زمان جذب تعادلی برای ترکیبات BTX به طور جداگانه یافته می شود. شکل (۹) نمودار تغییرات غلظت بر حسب زمان را نشان میدهد. همانطور که در شکل نیز مشخص است زمان تعادلی جذب برای تمام تركيبات $\overline{\text{BTX}}$ تقريبا برابر ٦٠ دقيقه است. همانطور كه از شکل نیز مشخص است، پس از گذشت این زمان تغییری در غلظت ثانویه محلولها مشاهده نمی شود.

شكل (٩): تاثير زمان تماس بر حذف تركيبات BTX

ایزوترمهای جذب تولوئن، زایلن و بنزن از آب، توسط ائروژلهای سیلیکایی در شکل (۱۰) آمده است. یک همبستگی بین دادههای تعادلی با استفاده از

معادله تئوری یا تجربی، برای تفسیر یا پیش گویی دادههای جذب ضروری است.

از مدلهای مهمی که به طور گسترده در حذف آلایندههای آلی از آب بکار میرود، ایزوترم فروندلیچ میباشد که به صورت رابطه (۳) بیان میشود:

 $q = K_f C_n$ (1) $C_{\rm e}$ که در این رابطـه، q ظرفیـت جـذب یـک جـاذب، غلظت تعادلی جذب شونده، Kf نماینده ظرفیت جذب یک جاذب و پارامتر n بیانگر اثر غلظت بر ظرفیت جذب و نیز نشان دهنده شدت جذب است. در جدول (۶) پـارامترهـای مربوط به معادله فروندليچ را برای جذب ترکیبـات BTX توسط ائـروژلهــای ســیلیکایی ســنتز شــده در ایـن کــار آمده است و جهت مقایسه با جاذب کربن اکتبِر گرانـولی ْ و كـــربن نـــانو تيـــوب' (CNTs)، يارامترهـــاي (مربوط به این جاذبها هم در جدول آمده است [١٦] .

مقادیر بالای $\rm{K_f}$ و n بـرای جـذب ترکیبـات \rm{BTX} از آب برای جاذب سیلیکا ائروژل سـنتز شـده در ایـن کـار نسبت به سایر جـاذبهـای معمـول، نشـاندهنـده قـدرت جذب بالای ائروژلهای سیلیکایی میباشـد کـه ناشـی از سطح ویژه و تخلخـل بـالای ایـن مـواد نسـبت بـه سـایر جاذبهای معمول و نیز سطح آلی دوست آنها میباشد.

(الف)

¹ Granular Activated Carbon

² Multiwalled Carbon Nanotubes

بهبود دهنده سطح، اثر الكلها و حلالهاى مختلف، در سنتز سیلیکا ائروژل خالص مورد بررسی قرار گرفته و نتائج حاصله نشان داد که استفاده از حلالها*ی* ایزوپروپیل الکل و هگزان و ۲۰ درصد حجمیتری متیل نتایج را میدهد. در سنتز ائروژلهای سیلیکایی در این كار سعى شده تا با حداقل هزينه ومتداولترين مواد و حلالها این کار انجام شود. تعیین خواص ائروژلهای سنتز شده نتایجی چون دانسیته برابر ۰/۱۱ گرم بر سانتی متر مکعب، ۱٤۳ درجه آب گریزی، مورفولوژی یکنواخت، سطح ویژه برابر ٦٠٠ متر مربع بر گرم، توزیع باریک اندازه حفرات به طور متوسط ١٦ نانومتر، نشانده شدن گروههای عاملی مورد نظر بر روی سطح دیواره و پایداری حرارتی بیش از ۳۸۰ درجه سلسیوس، را نشان دادند. پس از سنتز و تعیین ویژگیها، به بررسی خواص جذب این ترکیبات و مقایسه آنها پرداخته شد. جذب شده بر پایه ماده اولیه سدیم سیلیکات و خشک سازی در فشار محیط برای اولین بار در این کار بررسی شده است که نتایج بدست آمده تطابق خوبی با معادله ایزوترم فروندلیچ دارد که مقادیر نسبتا بالا*ی* پارامترهای معادله فروندلیچ نسبت به جاذبهای نشان دهنده ظرفیت جذب بالای این ترکیبات است.

 $[1]$ G.Q. Lue, X.S. Zhao, (2004) , "nanoporus materials

 $[2]$ A.S. Dorcheh, M.H. Abbasi, (2008) , "Silica aerogel: synthesis, properties and characterization", *Journal of materials processing technology*, 199, 10-26.

[3] H. Hosono, Y. Mishima, H. Takezoe, K. J.D. MacKenzie, (2006), "Nanomaterials: From Research to Applications", *Elsevier Ltd.* \bullet **Applications** \bullet *CA*

[4] A.B.A. Krishnan, E.B.V. Shankar, V.E.B.I.

(2007), Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying", *Journal of Sol-Gel*

بنزن، بر روی جاذب سبلیکا ائروژل

حار بی حار الروزن علی سیستیمی به سوسیه حسیست می .Srivastava, M.B.A. Singh, C.B. Radha, (2006),
شماده اولیه ارزان قیمت آب شبیشه و با روش خشک [5] S.W. Hwang, H.H. Jung, S.H. Hyun, Y.S. Ahn,

Science and Technology, 41, 139-146.

[6] P.B. Sarawade, J.K. Kim, J.K. Park, H.K. Kim, (2006), "Influence of Solvent Exchange on the Physical Properties of Sodium Silicate Based Aerogel Prepared at Ambient Pressure", *Aerosol and Air Quality Research*, 6(1), 93-105.

[7] S. Štandeker, Z. Novak, Ž. Knez, (2007),
"Adsorption of toxic organic compounds from water with hydrophobic silica aerogels", *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 362-368.

[8] H. Bargozin, L. Amirkhani, J.S. Moghaddas, M.M. Ahadian, (2009), "Adsorption of water pollutant using functionalized mesoporous silica aerogels: synthesis and adsorption properties , *first international conference on advances in wastewater treatment & reuse (AWTR2009),* Tehran, Iran.

[9] S. Štandeker, Z. Novak, \check{Z} . Knez, (2009), "Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity", *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1114-1118.

[10] H. Liu, W. Sha, A.T. Cooper, M. Fan, (2009), Preparation and characterization of a novel silica aerogel as adsorbent for toxic organic compounds", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 347, 38-44

[11] P.M. Shewale, A.V. Rao, A.P. Rao, (2008), "Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels", *Applied Surface Science*, 254, 6902-6907

[12] G.S. Kim, S.H. Hyun, (2003), "Synthesis of window glazing coated with silica aerogel films via ambient drying", *Journal of Non-Crystalline Solids*,
320, 125-132.
[13] A.P. Rao, A.V. Rao, (2008), "Microstructural and

physical properties of the ambient pressure dried hydrophobic silica aerogels with various solvent mixtures , *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 10- 18

[14] J. Estella, J.C. Echeverri, M. Laguna, J.J. Garrido, (2007), Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels, *Microporous and Mesoporous Materials*, 102, 274-282

[15] S. Lee, Y.C. Cha, H.J. Hwang, J.W. Moon, I.S. Han, (2007), "The effect of pH on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by an ambient pressure drying method", Materials Letters, 61, 3130-3133.

[16] F. Su, C. Lu, S. H, (2010), "Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes", Colloids and Surfaces A: *Physicochem. Eng. Aspects*, 353, 83-91

Synthesis of nanoporous silica aerogel for adsorption and separation of hydrocarbons from water

 L . Amirkhani¹, H. Bargozin¹, J**.**S. Moghaddas²°, M. M. Ahadian³ **, M. M. Ahadian³**

- *1. Ph.D Student of Chemical Engineering, Transport Phenomena Research Center (TPRC), Sahand University of Technology.*
- *2. Associate Professor of Chemical Engineering, Transport Phenomena Research Center (TPRC), Sahand University of Technology.*
- *3. Assistante Professor of Chemical Engineering, Institute for Nanoscience and Nanotechnology (INST), Sharif University of Technology.*

A R T I C L E I N F O A B S T R A C T

Article history : Silica aerogels were synthesized successfully from Received 2 January 2010 sodium silicate precursor via ambient pressure drying and Received in revised form 12 June 2010 adsorption of BTX compounds were studied for the first Accepted 26 September 2010 time. The effect of various parameters such as type of alcohols, type of solvents, various percentages of modification agents and the type of modification agents in the synthesis of silica aerogels were investigated. The *Keywords*: results show that by use of isopropylalcohol, n-hexane and Silica aerogel 20% trimethylchlorosilane in modification step, nanoporous silica aerogels with very high specific surface Organic pollutant

area could be synthesized. Characterization of silica Ambient pressure drying area could be symmetrized. Characterization of sinca
Isotherm aerogel show that, 0.11 gr/cm^3 density, 143° contact angle, $600 \text{ m}^2/\text{gr}$ specific surface area, narrow pore size distribution (16 nm) and 380^0 thermal stability. After synthesis and characterization, the adsorption properties of silica aerogels were investigated and compared. The high concentration, adsorption of various organic materials such as oil compounds, alkanes and BTX compounds were investigated. The results show that silica aerogels have much higher adsorption capacities than activated carbon, which for kerosene and crude oil is 19 and 78 times more adsorption capacity, respectively. At low concentration, the investigation of adsorption isotherm for BTX compounds show that silica aerogels conform with Freundlich isotherm with good accuracy. Nanoporous 20% trimethylchlorosilane in modification step, Adsorption nanoporous silica aerogels with very high specific surface Isotherm α acroger show that, α , α is given density, 143 contact angle,

All rights reserved.

[This document was created with Win2PDF available at http://www.daneprairie.com.](http://www.daneprairie.com) The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.