

# بررسی ریزساختاری هیدروکسی آپاتیت پوشش داده شده بر سطح کامپوزیت‌های دو بعدی کربنی

اسماعیل صلاحی<sup>۱</sup>، ایمان مباشرپور<sup>۱</sup>، شیرین طباطبایی<sup>۲</sup>، محمد مهدی ستوده‌نیا<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

<sup>۲</sup> دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد میبد

e-salahi@merc.ac.ir

**چکیده:** کامپوزیت‌های کربن-کربن دسته‌ای از مواد کربنی و سنتزی شامل یک زمینه کربنی با الیاف کربن تقویت شده هستند. هیدروکسی آپاتیت یکی از مواد زیست سازگار است که اصلی‌ترین بخش معدنی استخوان را تشکیل می‌دهد و کاربرد گسترده‌ای به‌عنوان ایمپلنت دارد. به‌دلیل استحکام کم و تردی ذاتی، هیدروکسی آپاتیت را برای بهبود خواص مکانیکی، بر روی مواد با استحکام و انعطاف پذیری بالا، مانند فلزات و... پوشش می‌دهند. در این پژوهش، هیدروکسی آپاتیت بر روی کامپوزیت کربن-کربن که خود نیز به‌عنوان یک بیوسرامیک شناخته شده است نشانده شد. این کار توسط روش غوطه‌وری صورت پذیرفت. نمونه‌های گوناگونی با این دوغاب پوشش و با برنامه حرارتی مناسب، خشک و در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، عملیات حرارتی شد. از روش پراش پرتو ایکس (XRD) برای شناسایی فاز کمی گرفته شد. پس از انجام عملیات حرارتی نیز ضخامت پوشش و ریزساختار آن به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده شد. نتایج نشان می‌دهد که عمده‌ترین فاز موجود در پوشش اعمال شده، هیدروکسی آپاتیت و در زمینه گرافیت است. با یک بار غوطه‌وری نمونه‌ها در دوغاب بهینه، پس از انجام عملیات حرارتی، پوششی در حدود ۵۰ میکرومتر تشکیل می‌شود.

**کلمات کلیدی:** پوشش دهی، کامپوزیت کربن-کربن، هیدروکسی آپاتیت، غوطه‌وری.

## ۱- مقدمه

در عمل تمایل زیادی به استفاده از مواد "زیست فعال" در عرصه جراحی وجود دارد. مواد زیست فعال، موادی هستند که قابلیت تشویق برای تشکیل استخوان و همچنین بافت نرم در فصل مشترک آن‌ها وجود داشته باشد [۲۰]. عنصر کربن، بهترین ماده از نظر تطابق با بدن در بین کلیه مواد شناخته شده است. این ماده با استخوان‌ها، خون و بافت‌های نرم سازگار است. در نگاه اول به نظر می‌رسد که هزینه بالای تهیه کامپوزیت کربن-کربن در مقایسه با رقبای دیگر خود، شامل قطعات فلزی و پلیمری، باعث محدودیت زیاد استفاده از این دسته مواد در کاربردهای بیولوژیک می‌شود. ولی باید توجه کرد که ممکن است یک صفحه فلزی صلب بارها برای ترمیم اندام شکسته استفاده شود. چنین قطعاتی زمانی که به یک استخوان بلند، مانند استخوان ران محکم چسبانده می‌شوند، به حتم منجر به توزیع تنش خواهد شد. ثابت کشسان استخوان تا حد زیادی کمتر از یک صفحه فولادی با همان سطح مقطع می‌باشد. یک صفحه ساخته شده از فلزات، باعث انتقال حدود ۹۰٪ فشار شده و در نتیجه سبب ایجاد پوکی در استخوان زیرین خود خواهد شد. بنابر این لازم است که چنین صفحاتی پیش از جوش خوردن و ترمیم محل شکستگی، هر چه زودتر از بدن خارج شوند. بنابراین بهبود نیافتن کامل عیب، به احتمال قریب به یقین، باعث شکستگی دوباره آن عضو به‌طور خود بخودی در زمان‌های آتی خواهد شد. به همین دلیل، اگر چه فلزات، استحکام و چقرمگی لازم برای استفاده در مراحل ترمیم را دارند، ولی این خواص کافی به نظر نمی‌رسد. با توجه به هزینه‌های گزاف عمل‌های جراحی، بیماران ترجیح می‌دهند که از عمل جراحی دوباره پرهیز کنند [۲۰]. کامپوزیت‌های کربن-کربن را می‌توان به گونه‌ای

مهندسی کرد که دارای خواص مکانیکی مشابه با استخوان باشند، در نتیجه نیاز به خارج کردن آن پیش از تکمیل مرحله ترمیم نخواهد بود [۲۰]. از اوایل دهه ۱۹۸۰ تهیه کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت تقویت شده با فیبرهای کربنی برای بازسازی ساختمان استخوان آغاز شد. در این پژوهش‌ها، سازکار واکنش متقابل بین لایه‌های بین هیدروکسی آپاتیت و فیبرهای کربنی، به کمک تکنیک‌هایی چون XPS, TEM, SEM مطالعه شدند. نتایج نشان می‌دهند که کامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت تقویت شده با فیبرهای کربن که با یک لایه  $\beta$ -TCP پوشش داده شده‌اند، خواص بیومکانیکی بهتری را در مقایسه با کامپوزیت‌های با فیبرهای بدون پوشش نشان می‌دهند. می‌توان اشاره کرد که وجود پوشش  $\beta$ -TCP، سبب پدید آمدن خاصیت آب دوستی (هیدروفیلیک) بر سطح فیبرهای کربن می‌شود که به شدت قدرت پیوند بین لایه‌های را با چسبیدن به شبکه HAP تشویق می‌کند. به عبارت دیگر پوشش  $\beta$ -TCP به عنوان یک بین لایه‌ای در میان HAP و فیبر کربن می‌تواند شیب تنش گرمایی را در فاز HAP کاهش دهد، که در این صورت از ترک خوردن قطعه در هنگام سرمایش از دمای سینتر جلوگیری می‌کند. بنابراین سبب بالا رفتن خواص مکانیکی این دسته از کامپوزیت‌ها می‌شود [۳]. کامپوزیت‌های کربن-کربن، مواد زیست سازگاری هستند، اما فعالیت بیولوژیکی ضعیف آن‌ها برای کاربردهای پزشکی، نیاز به افزایش دارد. از طرف دیگر هیدروکسی آپاتیت، توانایی برقراری اتصال مستقیم به بافت استخوان و برقراری پیوند شیمیایی با بافت طبیعی استخوان را داراست. در توانایی پیوند شیمیایی مستقیم با استخوان، یک تفاوت چشمگیر بین هیدروکسی آپاتیت و سایر مواد و آلیاژهای زیست سازگار مورد استفاده در جراحی، مانند کامپوزیت‌های کربن-کربن وجود دارد. به خاطر خواص مکانیکی پایین بدنه‌های هیدروکسی آپاتیتی خالص، فقط می‌توان آن را ایمپلنت‌های بدون بار استفاده کرد. به نظر می‌رسد که پوشش دهی کامپوزیت‌های کربن-کربن با هیدروکسی آپاتیت، فکر مناسبی برای حل مشکل عدم فعالیت بیولوژیکی کامپوزیت کربن-کربن و همچنین خواص مکانیکی پایین بدنه‌های سینتر شده هیدروکسی آپاتیت باشد [۵۴]. پوشش هیدروکسی آپاتیت به طور معمولی با روش پلاسما اسپری تولید انجام شده، اما روش پلاسما اسپری مشکلاتی مانند ایجاد پوشش نایکنواخت روی سطوح متخلخل را دارد. همچنین به خاطر دمای بالای مورد استفاده در این تکنیک، پتانسیل دگرگون شدن فازهای کلسیم فسفاتی پوشش داده شده و کامپوزیت‌های کربن-کربن (زیر لایه) دیده می‌شود. در نتیجه دیگر روش‌های رسوب نشانی، مانند سل-ژل، کندوپاش لیزری و روش‌های گوناگون الکتروشیمیایی پیشنهاد شده است. در پژوهش‌های امروزه، روش‌های سل-ژل و الکتروفوریتیک برای رسوب نشانی هیدروکسی آپاتیت بر روی فلز و انواع مواد کربنی، مانند فایبرهای کربنی، نانوتیوب‌های کربنی، کامپوزیت‌های کربن-کربن و... استفاده شده‌اند [۹-۶].

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در ابتدا نمونه‌های کربن-کربن دو بعدی که از طریق تلقیح با رزین آماده شده بودند، تهیه شد. خواص مکانیکی این نمونه‌های آماده شده که دارای ابعاد  $۲۵ \times ۵ \times ۳$  میلی‌متر می‌باشند توسط دستگاه Instron مدل ۱۱۹۶ بررسی شد. نتایج نشان دهنده این امر بود که استحکام سه نقطه‌ای این نمونه‌ها در حدود  $۸۰ \text{MPa}$  است. در ادامه، پودر هیدروکسی آپاتیت، تحت عنوان محصول Merck BP, E 341 جهت انجام فرایند پوشش دهی خریداری شد. برای پوشش دهی به روش غوطه‌وری، در ابتدا نیاز به یک دوغاب پایدار از جنس هیدروکسی آپاتیت است. بدین منظور، با توجه به فعالیت‌های انجام شده پیرامون پایدار سازی دوغاب هیدروکسی آپاتیت، دوغابی با درصد مشخص از ماده جامد و تایرون به عنوان ماده روانساز تهیه شد [۱۰]. در فرایند پوشش دهی، ابتدا نمونه‌های کامپوزیت کربن-کربن توسط آب مقطر شسته و سپس به صورت افقی به مدت یک ثانیه در دوغاب قرار گرفته و سپس خارج شده و بر روی یک صفحه کاشی در آون در دمای محیط ( $۲۵^\circ\text{C}$ ) خشک شدند. جهت پوشش دهی بر سطح کامپوزیت کربن-کربن، با توجه به فعالیت‌های

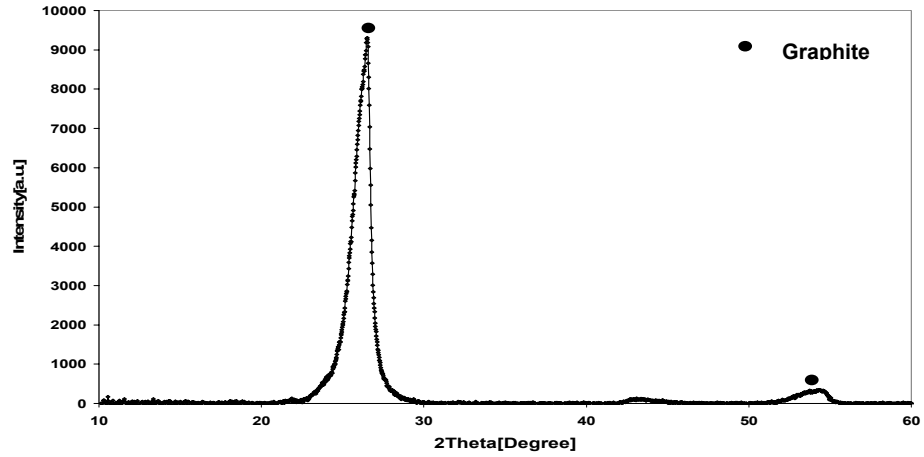
انجام شده، از دوغاب دارای ۱۶/۶ درصد وزنی ماده جامد استفاده شد [۱۱]. در ادامه با استفاده از دوغاب بهینه، جهت پوشش‌دهی نمونه‌هایی شامل یک بار فرایند غوطه‌وری تهیه و در دمای محیط خشک و سپس در یک کوره تیوبی با حداکثر دمای کاری  $1200^{\circ}\text{C}$  عملیات حرارتی انجام شد. کوره، مجهز به ریزپردازنده‌ای برای برنامه‌ریزی و اجرای منحنی گرمایش بود. نمونه‌های مورد نظر، در یک قایقک آلومینایی قرار گرفته و مطابق با برنامه آزمایش‌ها در محدوده  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $450^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمایش  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  حرارت داده شدند. مدت زمان قرارگیری در بیشینه دما ( $450^{\circ}\text{C}$ ) ۱ ساعت بوده و عملیات سرمایش نیز در همین کوره صورت گرفته تا قطعات به دمای محیط برسند. برای تعیین فازهای موجود در زیرلایه و مطالعه فازی پوشش، از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوهای پراش پرتو ایکس، با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ  $30\text{Kv}$  و جریان  $25\text{mA}$  انجام شد. در تمام آزمایش‌ها، از پرتو ایکس  $\alpha\text{CuK}$  با طول موج  $1.5404\text{\AA}$  استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام  $0.02^{\circ}$  درجه و محدوده روبش  $60^{\circ}$ - $10^{\circ}$  درجه انتخاب شد. فازهای موجود با مقایسه زاویه پراش پیک‌های XRD و میزان شدت مربوط با مقادیر ارایه شده در کارت‌های ASTM شناسایی شدند. برای بررسی سطح مقطع، به منظور تعیین ضخامت و مورفولوژی ذرات پوشش ایجاد شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Cambridge استفاده شد. در مورد میکروسکوپ الکترونی روبشی ولتاژ کاری این دستگاه  $25\text{kV}$  می‌باشد. برای نمونه سازی به وسیله دستگاه پراکنش، روی سطح مورد نظر روکش طلا داده می‌شود. با استفاده از تصاویر به‌دست آمده، اندازه متوسط ضخامت پوشش تعیین و تغییرات آن بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

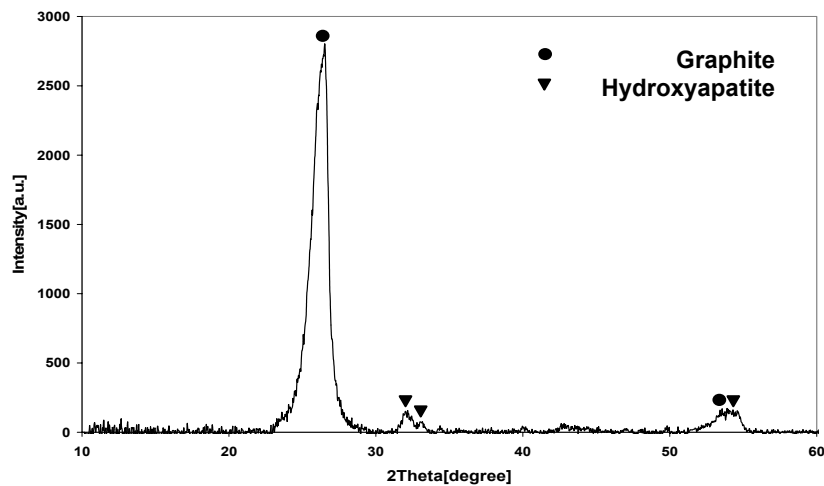
در شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی بدون انجام عملیات پوشش دهی مشاهده می‌شود. با توجه به این الگو، مشاهده می‌شود که فاز موجود گرافیت است. در حقیقت زیرلایه مورد استفاده، یک کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی ساخته شده از الیاف گرافیتی است. در شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کامپوزیت کربن-کربن پوشش یافته با یک بار غوطه‌وری در دوغاب و عملیات حرارتی شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. با توجه به این الگو، علاوه بر شناسایی پیک‌های گرافیت که از وجود زیرلایه کامپوزیتی کربن-کربن می‌باشد، پیک‌های فاز کلسیم فسفات هیدروکسی آپاتیت نیز مطابق با شماره کارت ASTM09-0432 قابل شناسایی هستند که این موضوع بر تشکیل لایه کلسیم فسفات هیدروکسی آپاتیتی بر زیرلایه کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی دلالت دارد. همچنین با توجه به شدت پیک‌های الگوی پراش مشاهده می‌شود که در نمونه بدون پوشش، شدت پیک گرافیت بسیار زیاد است ولی در نمونه پوشش یافته با دوغاب هیدروکسی آپاتیت، به دلیل وجود لایه پوششی، از شدت پیک زیرلایه یا همان پیک فاز گرافیت کاسته شده و از طرف دیگر پیک‌های فاز هیدروکسی آپاتیت پدیدار گشته است. برای بررسی مورفولوژی لایه تشکیل شده و اندازه‌گیری ضخامت لایه‌های پوشش یافته بر روی کامپوزیت کربن-کربن که با یک بار غوطه‌وری پوشش یافته و پس از خشک شدن در دمای محیط، توسط یک کوره تیوبی تا دمای  $450^{\circ}\text{C}$  مورد عملیات حرارتی قرار گرفته از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر تهیه شده از سطح مقطع نمونه‌ها بوده که با یک تیغه الماسه برش داده شده‌اند. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت کربن-کربن پوشش یافته با دوغاب بهینه، با یک‌بار غوطه‌وری، پس از انجام عملیات حرارتی می‌باشد. با توجه به این تصویر، باید توجه کرد که ضخامت لایه تشکیل شده در حدود  $50$  میکرومتر است.

همچنین مشاهده می‌شود که لایه ایجاد شده، دارای تخلخل‌های زیاد و درشتی بوده و فرایند سینتر کردن، به‌خوبی صورت نگرفته است. این امر از یک رو باعث کاهش استحکام پوشش و مقاومت کم آن شده ولی از

طرف دیگر وجود تخلخل‌هایی در اندازه میکرومتر، باعث تشویق استخوان سازی توسط بافت بدن در کاشتنی‌ها می‌شود. همچنین با توجه به فصل مشترک پوشش و زیرلایه در شکل ۳ می‌توان حدس زد که سازکار اتصال پوشش به زیرلایه از نوع مکانیکی بوده و درگیری سطوح زیرلایه با ذرات پوشش باعث اتصال پوشش می‌شود.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی پیش از انجام عملیات پوشش‌دهی

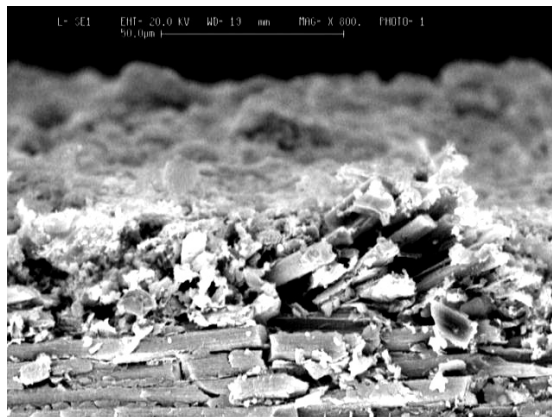


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی پوشش یافته به‌روش غوطه‌وری (نمونه یک‌بار غوطه‌وری شده در دوغاب ۱۶/۶٪ وزنی، عملیات حرارتی شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد)

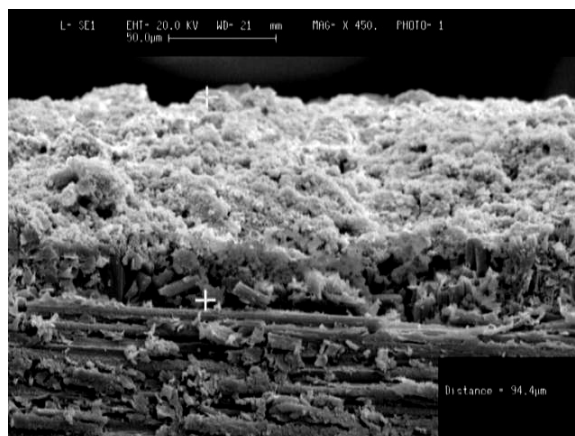


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فصل مشترک پوشش هیدروکسی آپاتیت و کامپوزیت کربن-کربن (نمونه یک‌بار غوطه‌وری شده، پس از انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۵۰°C)

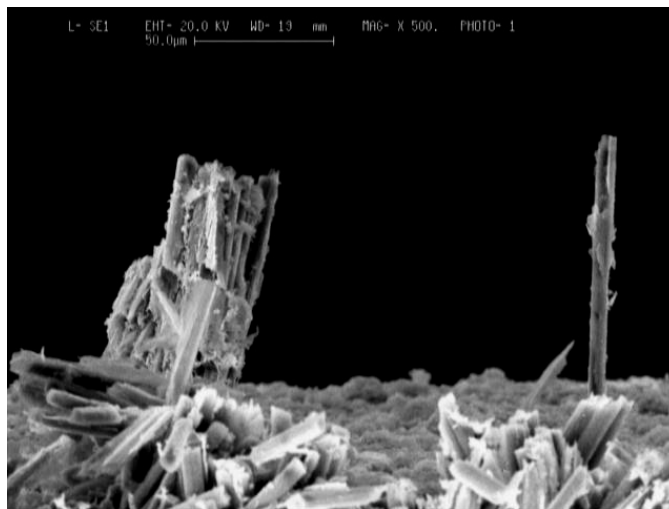
روشن است که خواص مکانیکی پوشش، وابسته به استحکام سطح مشترک دو فاز است که ارتباط نزدیکی با ویژگی سطحی فیبرهای کربن و هیدروکسی آپاتیت دارد. هیدروکسی آپاتیت آبدوست است، در حالی که فیبرهای کربنی آبگریز هستند. پس پیوند نزدیک بین HAP و فیبرهای کربن سخت بوده و دلیل آن تفاوت مهم خواص سطحی آن هاست. ضریب انبساط حرارتی فیبرهای کربنی و هیدروکسی آپاتیت به ترتیب  $1 \times 10^{-6}$  و  $11/6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  است. تفاوت عمده ضریب انبساط حرارتی فیبرهای کربنی و هیدروکسی آپاتیت، سبب بروز مشکلاتی در سرمایش پس از سینتر می شود، از جمله به وجود آمدن ترک در شبکه و حتی خرابی کامل کامپوزیت. همانطور که در شکل های ۴ تا ۷ نشان داده شده است، به دلیل وجود این اختلاف در ضریب انبساط حرارتی و همچنین تفاوت رفتار سطحی لایه پوششی و زیرلایه، مشکلات عمده ای در کیفیت پوشش به وجود می آید و چسبندگی نامناسب پوشش به زیرلایه، خروج الیاف کربنی از پوشش و تخریب آن پیش خواهد آمد. در شکل ۴ چسبندگی نامناسب پوشش به زیرلایه، به دلیل تفاوت در رفتار سطحی آب دوست و آبگریز بودن هیدروکسی آپاتیت و فیبرهای کربنی است. در شکل های ۵ و ۶ بیرون زدگی و تخریب پوشش به دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیاد بین هیدروکسی آپاتیت و فیبرهای کربنی دیده می شود. در شکل ۷ نیز دیده می شود که الیاف کربنی که در موقعیت عمود بر روی سطح قرار می گیرند، نقاطی هستند که مستعد به عدم پذیرش پوشش می باشند. این امر را می توان به دلیل افزایش بیشتر انبساط در جهت طولی، در مقایسه با سطح مقطع فیبرهای کربنی نسبت داد. در حقیقت با افزایش دما، افزایش طول نسبت به افزایش سطح مقطع بیشتر بوده و در نتیجه فیبرها از سطح پوشش داده شده بیرون می زنند.



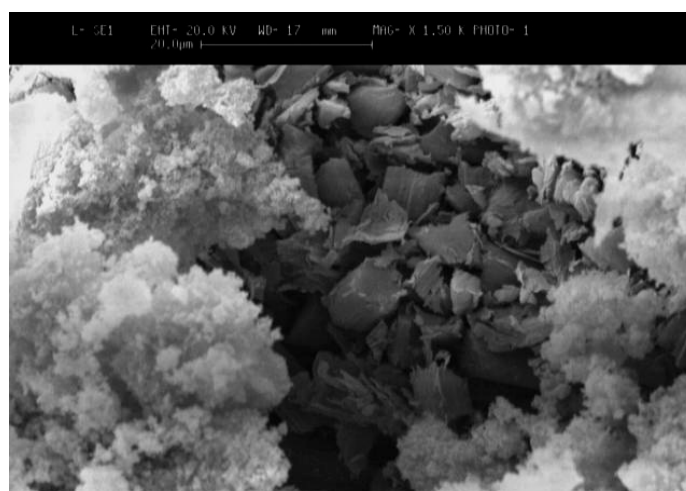
شکل ۴- تصویر میکوسکوپ الکترونی روبشی از چسبندگی نامناسب پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر زیرلایه (نمونه یکبار غوطه وری شده، پس از انجام عملیات حرارتی در دمای  $450^\circ\text{C}$ )



شکل ۵- تصویر میکوسکوپ الکترونی روبشی از بیرون زدگی فیبرهای کربنی در پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر زیرلایه (نمونه یکبار غوطه وری شده، پس از انجام عملیات حرارتی در دمای  $450^\circ\text{C}$ )



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بیرون زدگی فیبرهای کربنی در پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر زیرلایه (نمونه یکبار غوطه‌وری شده، پس از انجام عملیات حرارتی در دمای  $450^{\circ}\text{C}$ )



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بیرون زدگی فیبرهای با جهت عمودی در پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر زیرلایه (یکبار غوطه‌وری، پس از انجام عملیات حرارتی در دمای  $450^{\circ}\text{C}$ )

برای غلبه بر مشکل استحکام پیوند ضعیف سطح مشترک Hap و فیبرهای کربنی، از اصلاح شیمیایی برای تغییر خواص سطحی فیبرهای کربنی استفاده می‌شود. برای انجام عملیات اصلاح شیمیایی، فیبرها یا کامپوزیت‌های کربن- کربن در محلول‌های اسیدی شامل اسید نیتریک، اسید هیدروکلریک، اسید فسفریک و... یا ترکیبی از این محلول‌های اسیدی قرار می‌گیرند تا سطح آن‌ها سونش (اچ) شده و در نتیجه فعالیت سطحی بیشتر شود. در مقایسه با فیبرهای کربنی که عملیات اصلاح سطحی نشده‌اند، بیشینه طیف فیبرهای عملیات شده به سمت پهنه‌های انرژی بالاتری جابه‌جا می‌شوند و ترکیب آن‌ها بر سطح انرژی بالاتری و به صورت بهتری توسعه می‌یابد که نشان دهنده آن است که سطح فیبرهای کربنی به شدت aliphatic است و در سطح فیبرها گروه‌های عامل بسیاری مثل فنل‌ها، کربونیل‌ها و کربوکسیل‌ها وجود دارد. وجود گروه‌های عامل بر سطح فیبرهای کربنی، به عنوان یک سطح فعال، سبب می‌شوند که به راحتی بر سطح کلسیم فسفات‌ها بچسبند که این امر به طور شگفت‌انگیزی استحکام پیوند مشترک را بین Hap و فیبرهای کربنی بهبود می‌دهد [۳]. راه حل دیگری که برای رفع مشکل چسبندگی نامناسب هیدروکسی آپاتیت بر روی فیبرها در هنگام انجام عملیات حرارتی و سرمایش پس از آن می‌توان پیشنهاد کرد، استفاده از یک لایه میانی، بین هیدروکسی آپاتیت و کامپوزیت کربن- کربن است. همانطور که اشاره شد، اختلاف ضریب انبساط

حرارتی بین هیدروکسی آپاتیت و فیبرهای کربنی، زیاد است. می‌توان با استفاده از ماده‌ای که ضریب انبساط حرارتی آن، بین این دو ماده بوده و خواص زیست سازگاری آن‌ها را نیز حفظ کند، این مشکل را کاهش داده و پوشش مناسب‌تری ایجاد کرد.

#### ۴- نتیجه گیری

با استفاده از نتایج آنالیزهای به دست آمده می‌توان گفت که با یک بار غوطه‌وری نمونه‌ها در دوغاب بهینه پس از عملیات حرارتی پوششی در حدود ۵۰ میکرومتر تشکیل می‌گردد. نتایج آنالیز فازی نشان داد که با پوشش‌دهی هیدروکسی آپاتیت بر روی کامپوزیت کربن-کربن و انجام عملیات حرارتی تا دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد، هیچ‌گونه فاز کلسیم فسفاتی دیگری در حد تشخیص دستگاه آنالیز فازی تشکیل نشده است. عمده عیوب موجود در پوشش ایجاد شده در انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد عبارتند از چسبندگی نامناسب لایه به زیرلایه و درگیری مکانیکی قابل قبول بین لایه و زیرلایه و بیرون زدگی فیبرهای کربنی. با توجه به نتایج، این عیوب را می‌توان ناشی از رفتار گوناگون سطحی و اختلاف زیاد ضریب انبساط حرارتی لایه و زیرلایه دانست.

#### مراجع

1. Hugh O. Pierson, "Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes". NOYES publication U.S.A (1993).
2. E. Fitzer., "The future of carbon/carbon composite". Carbon. 25, (2), P.163, (1986).
3. H. Suping, H. Baiyun, Z. Kechao, L. Zhiyoy, "Effects of coatings on the mechanical properties of carbon fiber reinforced HAP composites" materials letters. 58, pp 3582-3585, (2004).
4. A. Stocha, A. Brozeka, S. Błazewicza, W. Jastrzebskia, J. Stochb, A. Adamczyka, I. Roja, "FTIR study of electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on carbon materials", Journal of Molecular Structure 651-653, p.p389-396,(2003).
5. Y. Q. Zhai, K. Z. Li, H. J. Li, C. Wang, H. Liu, "Influence of NaF concentration on fluorine-containing hydroxyapatite coating on carbon/carbon composites", Materials Chemistry and Physics 106, p.p 22-26,(2007).
6. A. Li, K. Sun, W. Dong ,D. Zhao, "Mechanical properties, microstructure and histocompatibility of MWCNTs/HAp biocomposites", Materials Letters 61 p.p1839-1844, (2007).
7. T. Fu, J. L Zhao, K. W. Xu, "The designable elastic modulus of 3-D fabric reinforced biocomposites", Materials Letters 61 p.p330-333, (2007).
8. J. L. Sui, M. S. Li, Y. P. Lua, Y. Q. Bai, "The effect of plasma spraying power on the structure and mechanical properties of hydroxyapatite deposited onto carbon/carbon composites" Surface & Coatings Technology 190 p.p287- 292, (2005).
9. L. Zhao, L. Gao, "Novel in situ synthesis of MWNTs-hydroxyapatite composites", Carbon 42 p.p423-460, (2004).

۱۰. "ساخت قطعات هیدروکسی آپاتیت به روش ریخته گری دوغابی"، تورج نویزی، پروژه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی به راهنمایی دکتر اسماعیل صلاحی، دکتر اصغر کاظمزاده و استاد مشاوری مهندس مهران غفاری (۱۳۸۷).

۱۱. "بررسی لایه نشانی هیدروکسی آپاتیت بر روی کامپوزیت کربن-کربن با استفاده از روش غوطه‌وری" اسماعیل صلاحی، ایمان مباحث‌پور، شیرین طباطبایی، محمد مهدی ستوده نیا، مجموع مقالات هفتمین کنگره سرامیک، شیراز، (۱۳۸۸).

## اصلاح نانورس جهت استفاده به عنوان جاذب مواد آلی

معصومه شرفی ماسوله<sup>۱</sup>، سعید بازگیر<sup>۲</sup>، مرتضی تمیزی فر<sup>۳</sup>، علی نعمتی<sup>۴</sup>، مزدک ولیدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مواد و متالورژی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی

<sup>۲</sup> دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی

<sup>۳</sup> دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۴</sup> دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

m.sharafimasooleh@gmail.com

**چکیده:** امروزه یکی از کاربردهای مهم ذرات نانومتری رس، استفاده از آن به عنوان جاذب در جذب مواد آلی می‌باشد. تهیه نانوذرات رسی از منابع بنتونیت داخلی و بکارگیری آنها در جذب مواد آلی به منظور دستیابی به روشی ارزان، عملیاتی و با کارایی بالا با استفاده از نانوتکنولوژی و همچنین بررسی عوامل تأثیر گذار در میزان جذب، هدف تحقیق حاضر می‌باشد. در این تحقیق تهیه نمونه‌های آلی رس بر اساس مکانیزم تبادل یونی بین نانورس و مقادیر متفاوتی از ترکیب آلکیل آمونیومی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید تا ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس<sup>۱</sup> (CEC) انجام پذیرفت. ویژگی‌های نمونه‌های آلی رس حاصل با تکنیک‌های FTIR XRD و CHN مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که فرایند اصلاح نانورس به خوبی انجام گرفته و خواص سطحی نانوذرات سیلیکاتی رس از آبدوستی به آب گریزی تغییر پیدا کرده و فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی رس از ۱۲ آنگسترم به حدود ۲۲ آنگسترم افزایش یافته است. در مرحله بعد، آزمایش‌های جذب جهت تعیین ظرفیت جذب جاذب‌های تهیه شده توسط مقادیر مختلف ماده اصلاح کننده انجام گرفت و نمونه آلی رس بهینه از میان آنها انتخاب شد. سرعت جذب نفت سفید روی آلی رس بهینه از دیگر مواردی بود که مورد بررسی قرار گرفت. نتایج که در بازه‌های زمانی ۳۰ ثانیه الی ۴۸ ساعت اندازه‌گیری شد، نشان داد که فرایند جذب هیدروکربن‌ها روی آلی رس واکنشی سریع بوده و در زمان‌های کوتاه فرایند به تعادل می‌رسد.

**کلمات کلیدی:** نانورس، آلی رس، هگزادسیل تری متیل آمونیوم، مواد آلی، جذب.

### ۱- مقدمه

تاکنون روش‌ها و مواد مختلفی برای جذب مواد آلی بکار گرفته شده است که از آن میان استفاده از کربن فعال بواسطه مساحت سطح و خصوصیات سطحی، از موفقیت بسیار بالایی برخوردار بوده است. از مشکلات همراه با سیستم کربن فعال می‌توان به کاهش سریع کارایی آن بواسطه غیرفعال شدن حفرات آن در اثر پوشش لایه‌ای از ماده آلی و نیاز به بازیابی مجدد و قیمت بالای آن اشاره کرد. امروزه با رشد نانوفناوری و معرفی نانوجاذب‌های مختلف مشخص گشته که از جاذب‌های با کارایی بالا و در عین حال ارزان‌تر و در دسترس‌تر می‌توان در جذب مواد آلی و حذف این دسته از آلاینده‌ها از محیط‌های زیست آبی و خاکی استفاده نمود [۱]. از رایج ترین نانوذرات استفاده شده در جذب مواد آلی در سال‌های اخیر می‌توان به نانورس و آلی رس (نانورس آلی دوست شده) اشاره کرد که بر پایه کانی رسی بنام مونت موریلونیت<sup>۲</sup> می‌باشد. نانورس به شدت آبدوست بوده و از اینرو تمایل جذبی کمی به اکثر مواد آلی غیر یونی و آبگریز دارد. این خاصیت آبدوستی رس‌ها می‌تواند به آبگریزی تغییر یابد. این تغییر زمانی رخ می‌دهد که کاتیون‌های غیرآلی تبدالی رس توسط کاتیون‌های آمونیم چهار ظرفیتی جایگزین شوند. به علاوه این عمل شدیداً فاصله بین

<sup>1</sup> Cation Exchange Capacity

<sup>2</sup> Montmorillonite



لایه‌ای رس را افزایش می‌دهد که ظرفیت ماده جهت حذف آلودگی‌های آلی را افزایش می‌دهد [۲،۳]. از طرفی استفاده از آلی رس‌ها یکی از اقتصادی‌ترین روش‌ها برای پاکسازی آلودگی‌های آب می‌باشد به طوریکه ۵۰٪ هزینه‌های پاکسازی را کاهش می‌دهد [۴]. در سال‌های اخیر مطالعات متعددی در رابطه با قابلیت آلی رس‌ها در حذف مواد آلی از آب انجام گرفته است [۵،۶]. نتایج حاصل نشان می‌دهد که کارایی آلی رس‌ها در حذف مقدار زیاد این مواد از آب حدود ۷ برابر از کربن فعال بیشتر بوده است [۷].

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد

خاک رس بنتونیت مورد نیاز این تحقیق جهت تولید نانورس از شرکت باریت فلات ایران خریداری شد. این محصول بصورت پودر با اندازه دانه ۴۴ میکرون مورد استفاده قرار گرفت. ترکیبات شیمیایی این نمونه بنتونیتی در جدول ۱ گزارش شده است. ماده اصلاح کننده مورد استفاده در تحقیق حاضر برای تولید آلی رس، هگزادسیل تری متیل آمونیم بروماید (HDTMA) با خلوص ۹۹٪، محصول شرکت مرک (Merck) بود. همچنین از نفت سفید به عنوان ماده آلی آلاینده استفاده شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی بنتونیت

ترکیب	SiO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	BaO	SO <sub>3</sub>	Cl	L.I.*
درصد	۶۱/۰۳	۱۴/۵۹	۲/۰۹	۲/۲۲	۰/۷۷	۲/۰۴	۰/۷۶	۰/۲۲	۰/۱۱	۰/۳۷	۰/۴۶	۱۳/۲

L.I.: Lost at Ignition

### ۲-۲- تهیه نانورس و آلی رس

نانورس استفاده شده در این تحقیق به روش خالص سازی هیدروسیکلونی مبتنی بر رسوب دهی متوالی از خاک رس بنتونیتی تهیه شد. در نهایت نمونه‌ها پس از خشک شدن، آسیاب شده و در اندازه دانه ۷۴ میکرون برای انجام فرایند اصلاح مورد استفاده قرار گرفتند. لازم به ذکر است که ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) این محصول با استفاده از روش استات آمونیوم تعیین و برابر ۱۰۲ میلی اکی والان به ازاء هر ۱۰۰ گرم رس گزارش شده است.

آلی دوست نمودن رس به شرح زیر انجام گرفت. مونت موریلونیت در آب دیونیزه پراکنده شده و توسط همزن مکانیکی هم زده شد. محلولی از ماده اصلاح کننده، حاوی مقادیر مختلفی تا ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس، به تدریج به سوسپانسیون رسی اضافه گشته و همزدن این مخلوط به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد ادامه یافت. نمونه‌ها پس از سه بار شستشوی متوالی، خشک و تا اندازه دانه ۷۴ میکرون آسیاب شدند. نمونه نانورس NC، نمونه‌های اصلاح شده با HDTMA در غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس (CEC) به ترتیب ۰/۵HD-OC، ۱HD-OC، ۱/۵HD-OC و ۲HD-OC نامیده شدند (جدول ۲).

جدول ۲- کدگذاری نمونه‌ها

کد	نمونه
NC	نانورس
0.5HD-OC	اصلاح شده تا ۰/۵ برابر CEC
1HD-OC	اصلاح شده تا ۱ برابر CEC
1.5HD-OC	اصلاح شده تا ۱/۵ برابر CEC
2HD-OC	اصلاح شده تا ۲ برابر CEC

## ۲-۳- آنالیز نمونه‌ها

ویژگی‌های نمونه‌های آلی رس حاصل با تکنیک‌های XRD، FTIR و CHN مورد بررسی قرار گرفت. طیف نگاری پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌ها در محدوده  $2\theta$  تا  $10^\circ$  درجه با فاصله گام  $0.02^\circ$  درجه توسط دستگاه پراش پودری پرتوی ایکس مدل D8-ADVANCE ساخت شرکت Bruker انجام گرفت. پرتوی ایکس استفاده شده در این آزمون حاصل از فلز هدف مس ( $\text{CuK}\alpha$ ) با طول موج  $1.54$  آنگسترم و ولتاژ شتاب دهنده و شدت جریان ایجاد شده در این دستگاه به ترتیب  $40\text{ kV}$  و  $30\text{ mA}$  بود. فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی در نمونه‌های نانورس و آلی رس توسط رابطه براگ محاسبه شد. به منظور طیف سنجی FTIR از نمونه‌های نانورس و آلی رس تهیه شده در محدوده میانی طیف مادون قرمز (عدد موجی  $400\text{ cm}^{-1}$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) از دستگاه FT-IR مدل Nexus، 870 FT-IR شرکت Thermo Nicolet ساخت آمریکا استفاده شد. نمونه‌های پودر شده در مش  $200$  پس از تهیه دیسکی به نسبت  $100$  به  $1$  از نمونه و پتاسیم بروماید (KBr) مورد آزمون قرار گرفت. همچنین جهت اطمینان حاصل کردن از پوشش لایه‌های سیلیکاتی مونت موریلونیت با سطح فعال آلی پس از اصلاح، مقدار کربن، هیدروژن و نیتروژن نانورس و آلی رس توسط دستگاه اندازه‌گیری عنصری CHN مدل SERIES II ۲۴۰۰ شرکت Perkin Elmer ساخت آمریکا تعیین شد.

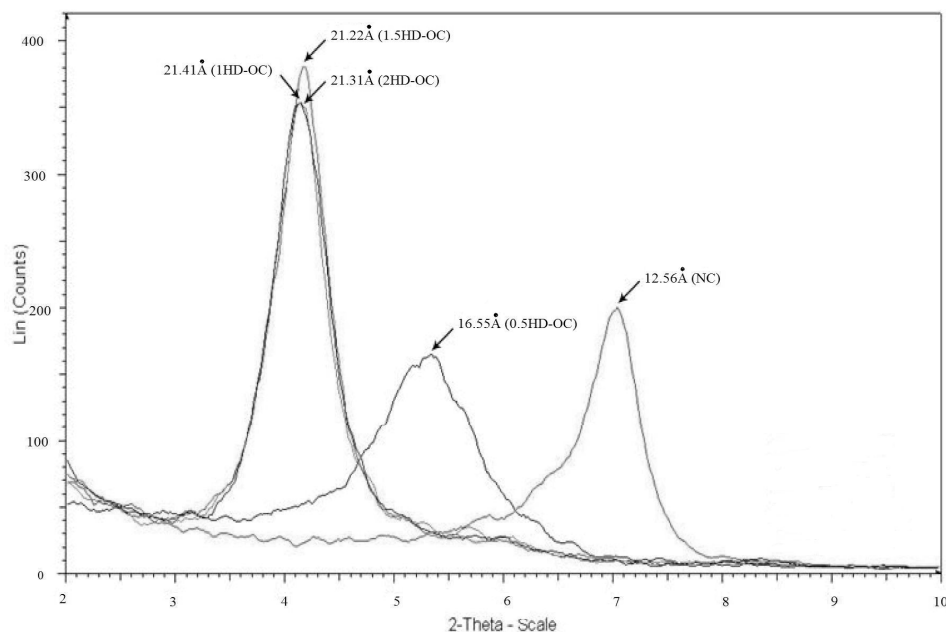
## ۲-۴- آزمایشات جذب

جهت تعیین نمونه آلی رس بهینه در جذب مواد آلی و اثر مقدار سطح فعال همراه نانورس آلی دوست شده، جذب نفت سفید به روشی بر پایه استانداردهای ASTM F716-82 [۸] و ASTM F726-99 [۹]، روی هر  $4$  نمونه آلی رس تهیه شده با مقادیر متفاوتی از هگزادسیل تری متیل آمونیم بروماید (HDTMA-Br) انجام شد. همچنین جهت بررسی سرعت جذب روی مقدار ماده آلی جذب شده، آزمایشات جذب در بازه‌های زمانی متفاوت، از  $30$  ثانیه تا  $48$  ساعت مورد بررسی قرار گرفته و مقدار ماده آلی جذب شده به ازاء گرم آلی رس محاسبه شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- پراش اشعه X (XRD)

در شکل ۱ طیف‌های پراش اشعه X (XRD) مربوط به نمونه مونت موریلونیت (نانورس اصلاح نشده) و نمونه‌های آلی رس در محدوده  $2\theta$  تا  $10^\circ$  درجه جهت مقایسه نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پیک مشخصه برای نانورس ( $d_{001}$ ) در زاویه  $2\theta$  برابر با  $7.03^\circ$  درجه ظاهر شده که با توجه به رابطه براگ نشان می‌دهد فاصله لایه‌ای صفحات ( $001$ ) برابر با  $12.56$  آنگسترم می‌باشد. افزایش فاصله لایه‌ها را می‌توان از طریق مطالعه میزان انتقال پیک مشخصه رسی به زوایای کمتر بررسی نمود. همانگونه که از طیف‌های XRD مربوط به نمونه‌های اصلاح شده مشاهده می‌شود، در اثر فرایند تبادل یونی بین کاتیون HDTMA و یون‌های سدیم موجود در بین لایه‌های نانورس، زاویه مربوط به پیک مشخصه نانورس تغییر یافته است و به زوایای کوچکتر میل نموده است. این تغییر برای نمونه‌های اصلاح شده با کاتیون HDTMA به مقدار  $0.5$  برابر CEC نانورس (نمونه HD-OC/۰) برابر با  $5.334^\circ$  درجه و برای نمونه‌های HD-OC/۱، HD-OC/۱ و HD-OC/۲ به ترتیب برابر با  $4.122^\circ$ ،  $4.160^\circ$  و  $4.141^\circ$  درجه رسیده است. با بکار بردن رابطه براگ، مشخص می‌شود که فاصله بین صفحات ( $001$ ) در این نمونه‌ها به ترتیب به  $21.41$ ،  $16.55$ ،  $21.22$  و  $21.31$  آنگسترم افزایش یافته است. این مسأله نشان از توانایی ورود مولکول‌های HDTMA به درون فضای بین لایه‌های نانورس دارد [۱۰ و ۱۱].



شکل ۱- طیف XRD نمونه نانورس و آلی رس در محدوده  $2\theta$ ، ۲ تا ۱۰ درجه.

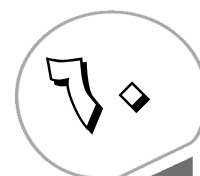
نکته قابل توجه در نتایج فوق این است که افزودن کاتیون HDTMA به مقداری بیش از ظرفیت تبادل کاتیونی رس در فرایند تهیه آلی رس (نمونه‌های ۱/۵HD-OC و ۲HD-OC) به افزایش فاصله بین لایه‌ای مونت موریلونیت به بیش از مقدار بدست آمده در نمونه ۱HD-OC منجر نشده است. نتایج فوق در تطابق کامل با نتایج حاصل از اندازه‌گیری ماده آلی از تکنیک CHN می‌باشد. همانطور که از جدول ۳ مشاهده می‌شود مقدار ماده آلی همراه سه نمونه ۱HD-OC، ۱/۵HD-OC و ۲HD-OC تقریباً یکسان بوده و بیشتر بودن مقدار سطح فعال کاتیونی در ابتدای فرایند در نمونه آلی رس ۱/۵HD-OC و ۲HD-OC، علاوه بر عدم افزایش فاصله بین لایه‌ای به بیش از ۲۱Å، آلی دوستی نانورس را نیز در پی نداشته است.

جدول ۳- مشخصات عمومی نمونه‌های نانورس و آلی رس

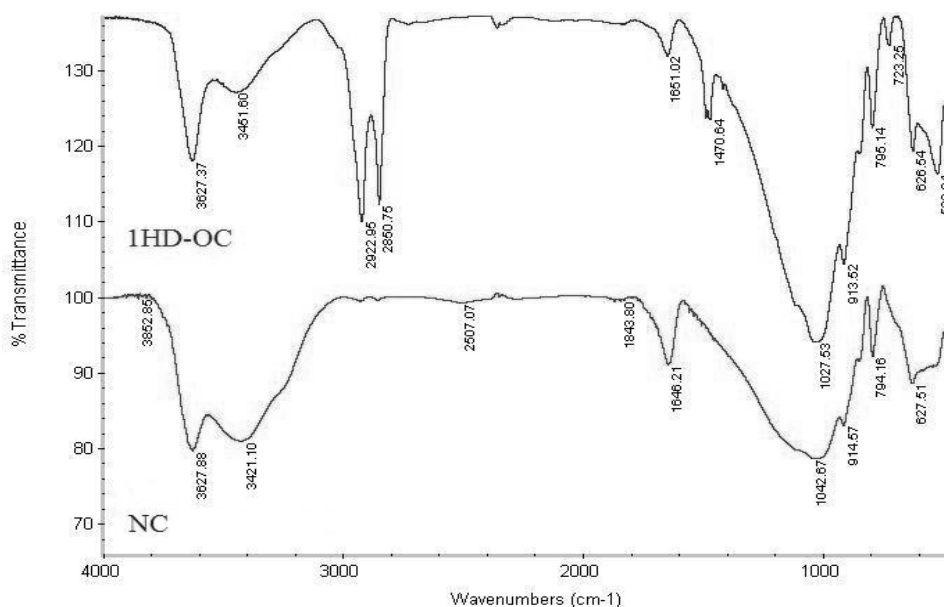
نمونه					خواص
2HD-OC	1.5HD-OC	1HD-OC	0.5HD-OC	NC	
-	-	-	-	۱۰۲	ظرفیت تبادل کاتیونی (meq/100g)
۲۱/۳۱	۲۱/۲۲	۲۱/۴۱	۱۶/۵۵	۱۲/۵۶	فاصله بین لایه ای (Å)
۱۷/۵۱	۱۷/۳۵	۱۷/۴۲	۱۱/۵۶	۰/۰۲	مقدار کربن موجود (%)

### ۳-۲- طیف سنجی پرتو مادون قرمز

طیف حاصل از جذب پرتو مادون قرمز (FTIR) نمونه نانورس و نمونه آلی رس ۱HD-OC در شکل ۲ آورده شده است. با توجه به طیف FTIR نمونه نانورس، ملاحظه می‌شود که هیچگونه پیک جذبی که مربوط به مواد آلی باشد مشاهده نمی‌شود. مطالعات انجام شده روی طیف سنجی مادون قرمز مونت موریلونیت نشان داده است که معمولاً ارتعاشات کششی مربوط به جذب Si-O-Si و Si-O-Al در  $1000$  تا  $1100 \text{ cm}^{-1}$  رخ می‌دهد که در صورت اصلاح بنتونیت به اعداد موجی کوچکتر تغییر مکان می‌دهد و پیک‌های پهن ظاهر شده در محدوده  $3400-3650 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای Si-OH می‌باشند [۱۲]. بنابراین وجود پیکی در عدد موجی  $1042 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۲، به ارتعاشات کششی پیوندهای Si-O-Si و Si-O-Al مربوط بوده و پیک‌های ظاهر شده در  $3421$  و



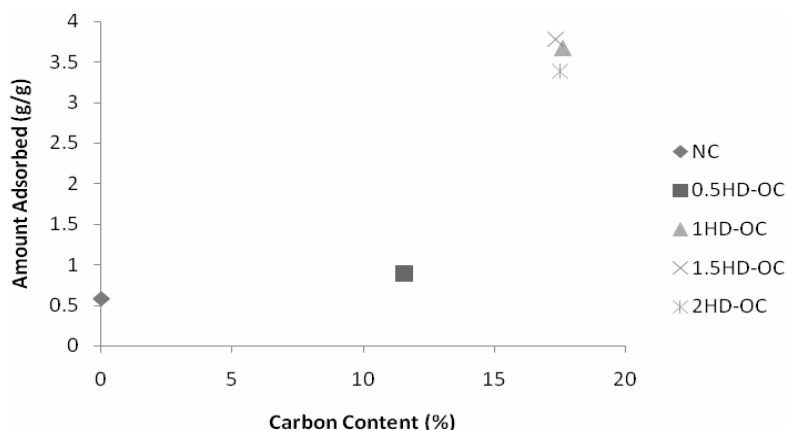
$3627\text{cm}^{-1}$  به پیوندهای Si-OH موجود در ساختار نانورس دلالت دارند و تأییدی بر مطلب فوق می‌باشند. در طیف FTIR آلی رس، در نتیجه انجام فرایند اصلاح، علاوه بر باندهای دیده شده در طیف FTIR نانورس، باندهای جذبی پرشدنی در  $2922$ ،  $2850$  و  $1470\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردند. دو باند ابتدایی به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند C-H در گروه‌های متیل و متیلن موجود در زنجیر آلیفاتیک سطح فعال مربوط بوده و باند  $1042\text{cm}^{-1}$  نیز به ارتعاشات خمشی آنها مربوط می‌شود [۱۳]. حضور باندهای جذبی فوق، میان افزایشی HDTMA را در فضاهای بین لایه‌ای رس‌ها تأیید کرده و شدت کم پیک‌های مشخصه مربوط به نانورس در طیف آلی رس، بر طبیعت آلی دوست رس‌های اصلاح شده اشاره دارد.



شکل ۲- طیف FTIR نمونه نانورس و نمونه آلی رس ۱HD-OC.

### ۳-۳- اندازه‌گیری ظرفیت جذب آلی رس‌ها و تعیین آلی رس بهینه

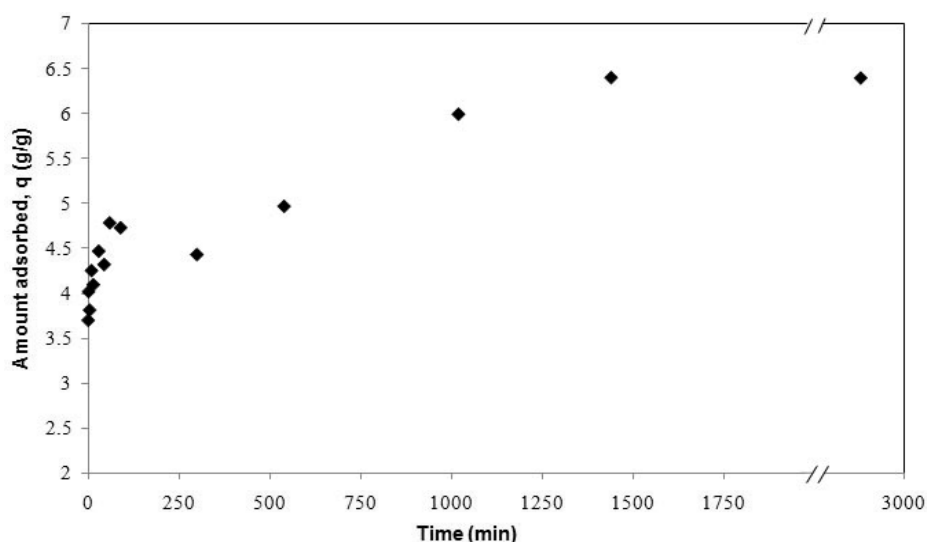
میزان جذب نفت سفید روی نانورس و هر ۴ نمونه آلی رس در جدول ۲ ارائه شده است. همانگونه که انتظار می‌رود، میزان نفت سفید جذب شده روی آلی رس به مراتب بیشتر از میزان جذب روی رس اصلاح نشده است. ظرفیت جذب نفت سفید برای نمونه نانورس و آلی رس ۱HD-OC به ترتیب  $0.582$  و  $0.894$  گرم بر گرم رس و برای سه نمونه آلی رس (۱HD-OC، ۱/۵HD-OC و ۲HD-OC) در حدود  $3/5\text{g/g}$  می‌باشد. تنها علت این افزایش به ماده فعال سطحی همراه نمونه‌های آلی رس و ازدیاد فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی در این نمونه‌ها در مقایسه با نانورس مربوط می‌باشد. از مقایسه ظرفیت جذب نانورس و نمونه ۱HD-OC ملاحظه می‌شود که در نتیجه فرایند آلی دوست کردن نانورس، میزان جذب آلاینده  $6/5$  برابر افزایش یافته است. از طرفی با توجه به یکسان بودن مقدار کربن (ماده آلی) همراه سه نمونه ۱HD-OC، ۱/۵HD-OC و ۲HD-OC (شکل ۳) و برابر بودن فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی در این نمونه‌ها ظرفیت جذب آنها نیز همانگونه که مشاهده می‌شود یکسان است. لذا می‌توان نتیجه‌گیری نمود که افزایش کاتیون HDTMA بیش از ظرفیت تبادل کاتیونی رس در فرایند تهیه آلی رس اثری روی میزان جذب آلاینده‌های کربنی نداشته و به لحاظ اقتصادی نیز توجیه پذیر نیست. از این رو نمونه ۱HD-OC به عنوان آلی رس بهینه انتخاب شد. نتایج حاصل از مطالعات دیگر نیز [۱۴] نشان داده است که در مقادیر کم، سطح فعال جذب شده مانند یک فیلم نازک جاذب مواد آلی عمل کرده و در نتیجه با افزایش آن تا ظرفیت تبادل کاتیونی رس، رفته رفته میزان جذب افزایش می‌یابد. در حالیکه در مقادیر بالا، تجمعاتی از مولکول‌های سطح فعال ایجاد شده و با ایجاد یک فاز حائل، بازدهی جذب مولکول‌های مواد آلی را بر بستر آلی دوست شده لایه سیلیکاتی کاهش می‌دهد.



شکل ۳- مقایسه ظرفیت جذب نمونه NC و هر ۴ نمونه آلی رس به ازاء مقدار کربن همراه آنها.

### ۳-۴- بررسی سرعت جذب نفت سفید روی آلی رس

داده‌های حاصل از بررسی اثر زمان بر مقدار نفت سفید جذب شده در شکل ۴ نشان داده شده است. این داده‌ها که در بازه‌های زمانی ۳۰ ثانیه الی ۴۸ ساعت اندازه‌گیری شده است، نشان می‌دهد که فرایند جذب هیدروکربن‌ها روی آلی رس واکنشی سریع بوده و در زمان‌های کوتاه فرایند به حالت تعادل نزدیک می‌شود. به طوریکه پس از گذشت ۱۰ دقیقه از فرایند جذب، مقدار جذبی برابر  $3/234 \text{ g/g}$  داشته که این مقدار معادل ۶۰ درصد بیشترین میزان جذب می‌باشد. نکته دیگر اینکه با طولانی شدن زمان فرایند به بیش از ۵ ساعت، مقدار جذب بسیار به مقدار تعادلی نزدیک می‌گردد. لازم به ذکر است که میزان جذب پس از زمان ۲۴ ساعت به حداکثر خود رسیده است و با افزایش زمان به بیش از این مقدار افزایشی در جذب مشاهده نشده است.



شکل ۴- اثر مدت زمان غوطه‌وری روی میزان جذب نفت سفید توسط آلی رس.

### ۴- نتیجه گیری

- ۱- فرایند اصلاح نانورس به خوبی انجام گرفته و آلی رس تولید شده برپایه HDTMA از قابلیت جذب مواد آلی همچون نفت سفید برخوردار است.
- ۲- نتایج پراش اشعه X نشان داد که با میان افزایشی نانورس توسط مواد اصلاح کننده فاصله بین لایه‌ای نانورس از  $12/56$  به حدود  $22\text{\AA}$  می‌رسد. این در حالیست که در تحقیقی مشابه محققان تنها از فاصله بین

لایه‌ای ۱۵A به ۲۰/۶A دست یافته‌اند[۳].

- ۳- افزودن کاتیون HDTMA به مقداری بیش از ظرفیت تبادل کاتیونی رس در فرایند تهیه آلی رس در حدود فاصله بین لایه‌ای نمونه ۱HD-OC می‌باشد و افزایشی را نشان نمی‌دهد.
- ۴- در نتیجه انجام فرایند اصلاح، علاوه بر باندهای دیده شده در طیف FTIR نانورس، باندهای جذبی پرشدنی که مربوط به مواد آلی می‌باشند نیز مشاهده می‌شود.
- ۵- با اصلاح نانو رس توسط مواد اصلاح کننده، این ماده می‌تواند تا نزدیک ۷ برابر وزن خود نفت سفید جذب کند که این مقدار در مقایسه با نتایج دیگران بسیار چشمگیر است[۳].
- ۶- افزایش کاتیون HDTMA بیش از ظرفیت تبادل کاتیونی رس در فرایند تهیه آلی رس اثری روی میزان جذب نفت سفید نداشته و به لحاظ اقتصادی نیز توجیه پذیر نیست.
- ۷- فرایند جذب نفت سفید روی آلی رس واکنشی سریع بوده و پس از گذشت ۱۰ دقیقه از فرایند جذب، مقدار جذبی برابر ۳/۳۳۴g/g داشته که این مقدار معادل ۶۰ درصد بیشترین میزان جذب می‌باشد.
- ۸- سرعت جذب بسیار بالای این نانوجاذب رسی حاکی از قابلیت آن برای پاکسازی آلودگی‌های آلی از محیط‌های آبی می‌باشد.

## مراجع

1. G. W. Beall, "The Use of Organo-clays in Water Treatment", Applied Clay Science, 24: 11-20 (2003).
2. O. Carmody, R. Frost, Y. Xi and S. Kokot, "Adsorption of Hydrocarbons on Organo-clays", Journal of Colloid and Interface Science, 305: 17-24 (2007).
3. K. O. Pereira and R. A. Hanna, "Brazilian Organoclays as Nanostructured Sorbents of Petroleum-Derived Hydrocarbons", Materials Research, 8[1], 77-80 (2005).
4. G. R. Alther and T. Wilkerson, "Organoclays Can Cut the Cost of Cleanup of Produced Water, Wastewater and Groundwater by 50%", Environment and Technology, 23:31-34 (2001).
5. H. Moazed and T. Viraraghavan, Hazardous and Industrial Wastes, 31: 187-196 (1999).
6. H. Moazed and T. Viraraghavan, "Organo-Clay/Anthracite Filtration for Oil Removal", Journal of Canadian Petroleum Technology 40[9]: 37-42 (2001).
7. H. Moazed and T. Viraraghavan, Water, Air, and Soil Pollution 138[253]:1-4 (2002)
8. Standard Test Methods for Sorbent Performance of Absorbents-Designation: F716-82 (Reapproved 2001).
9. Standard Test Methods for Sorbent Performance of Absorbents-Designation: F726-99.
10. He H., Frost R., Bostrom Th., Yuan P., Duong L., Yang D., Xi Y. and Klopogge Th., "Changes in the Morphology of Organoclays with HDTMA+ Surfactant Loading", Applied Clay Science, Vol.31, pp.262-271, (2006).
11. S. Sompech, A. Nuntiya, S. Aukkaravittayapun and J. Pumchusak, "Interlayer Expansion of Organoclay by Cationic Surfactant", Special Issue on Nanotechnology, Vol.7, 89-93, (2008).
12. Lagaly G., Bergaya F., Theng B.K.G, "Development in Clay Science", Handbook of Clay Science, Vol.1, pp.263-287, (2006).
13. N. Jovicic, A. M. Nikolic and I. G. Dušan, "Organobentonite as Efficient Textile Dye Sorbent", Chem. Eng. Technol., Vol.31, pp.567-574, (2008).
14. Liheng Xu. and Lizhong Zhu, "Structures of OTMA- and DODMA-bentonite and their Sorption Characteristics towards Organic Compounds", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.331, pp.8-14, (2009).