بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکزی

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش : شیمی معدنی

عنوان :

بررسی کارآیی جاذب نانو حفره (Fe-MCM-41) برای حذف نئودیمیم (Nd)

استاد راهنما :

دکتر محبوبه منوچهری

استاد مشاور :

دکتر رضا غیاثی

پژوهشگر :

سیده آسمان لاجوردی

پاییز ۱۳۹۰

تقدیم به :

پدرم؛ کسی که نام زیبایش همیشه اعتبارم بوده، هست و خواهد بود...

و

مادرم که سجده ایثارش گل محبت را در وجودم پروراند و دامان گهربارش لحظه های مهربانی را به من آموخت...

تشکر و قدردانی:

خداوند بزرگ و مهربان را سپاس که دستانم را در نگارش این پایان نامه توانا ساخت و همـواره نـور امیدش را در دلم زنده نگاه داشت.

تقدیر و تشکر شایسته از استاد فرهیخته و فرزانه، سرکار خانم دکتر محبوبه منوچهری که با نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلند، همواره راهنما و راه گشای من در اتمام و اکمال این پایان نامه بوده اند.

سپاس ویژه از جناب آقای دکتر رضا غیاثی، استاد مشاور بزرگوارم به خاطر متحمل شـدن زحمـات بی شائبه در مراحل مختلف این پژوهش.

سپاس بیکران بر همراهی و همگامی پدر و مادر عزیزم که هیچ گاه از حمایـت‌هـای صـمیمانه شـان محروم نبوده ام و تا پایان عمر وامدار مهربانی‌هایشان خواهم ماند.

پر احساس ترین تقدیرها از برادر عزیزم که حضورش همواره بزرگ ترین آرامـش خـاطر بـرای مـن است.

صمیمانه ترین سپاس ها تقدیم به دوست عزیزم سرکار خانم رقیه مددی به خاطر همکاری‌های بـی-منت در مراحل مختلف این رساله.

و در پایان تشکر می‌کنم از سه دوست بسیار عزیزم که در دنیایی که مردمش برای پر رنگ شدن هزار رنگ می‌شوند، با من یکرنگ ماندند:

سرکار خانم سارا شوشتری، سرکار خانم مریم پناهی نیا و سرکار خانم مائده سمیعانی فرد.

بسمه تعالی

تعهدنامه اصالت پایان نامه کارشناسی ارشد

اینجانب سیده آسمان لاجوردی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی با شماره دانشجویی ۸۸۰۸۳۸۴۱۸۰۰ اعلام می نمایم که کلیه مطالب مندرج در این پایان نامه با عنوان : بررسی کارآیی جاذب نانو حفره (Fe-MCM-41) برای حذف نئودیمیم (Nd) حاصل کار پژوهشی خود بوده و چنانچه دستاوردهای پژوهشی دیگران را مورد استفاده قرار داده باشم، طبق ضوابط و رویه های جاری، آنرا ارجاع داده و در فهرست منابع و مآخذ ذکر نموده ام . علاوه بر آن تاکید می نماید که این پایان نامه قبلا برای احراز هیچ مدرک هم سطح، پایین تر یا بالاتر ارائه نشده و چنانچه در هر زمان خلاف آن ثابت شود، بدینوسیله متعهد می شوم، در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام توسط دانشگاه ، بدون کوچکترین اعتراض آنرا بپذیرم.

تاریخ و امضاء

بسمه تعالی

در تاریخ :۲۰ /۱۳۹۰/۰۹

دانشجوی کارشناسی ارشد آقای / خانم سیده آسمان لاجوردی از پایان نامه خود دفاع نموده و با نمره ۲۰ بحروف بیست و با درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

امضاء استاد راهنما

بسمه تعالی

دانشکده علوم پایه

****

(این چکیده به منظور چاپ در پژوهش نامه دانشگاه تهیه شده است)

نام واحد دانشگاهی: تهران مرکزی **کد واحد: ۱۰۱**	**کد شناسایی پایان‌نامه:** ۱۰۱۳۰۳۰۶۸۹۲۰۰۲
عنوان پایان‌نامه: بررسی کارآیی جاذب نانو حفره (Fe-MCM-41) برای حذف نئودیمیم (Nd)	
نام و نام خانوادگی دانشجو: سیده آسمان لاجوردی **شماره دانشجویی:** ۱۸۰۰ ۸۸۰۸۳۸۴ **رشته تحصیلی:** شیمی معدنی	**تاریخ شروع پایان نامه:** نیمسال دوم ۹۰-۸۹ **تاریخ اتمام پایان نامه:** ۱۳۹۰/۰۹/۲۰
استاد/ استادان راهنما: سرکار خانم دکتر محبوبه منوچهری **استاد/ استادان مشاور:** جناب آقای دکتر رضا غیاثی	
آدرس و شماره تلفن: تهران- خیابان پاسداران- خیابان گلستان سوم شرقی- پلاک ۷- واحد ۴	۲۲۵۹۳۶۵۰

چکیده پایان‌نامه (شامل خلاصه، اهداف، روش‌های اجرا و نتایج به‌دست‌آمده):

مواد نانو حفره به طور فراوان در جداسازی، کاتالیزورها، سنسورها، اکولوژی و فناوری نانو استفاده می‌شوند؛ بنابراین سنتز این مواد مورد توجه زیادی قرار گرفته است. برای افزایش کیفیت و کارآیی ترکیبات نانوحفره می‌توان ساختار آنها را با اتصال واکنشگرهای آلی یا معدنی مثل لیگاندهای مختلف و بعضی از هتروواتم‌ها مانند آهن، آلومینیوم و روی اصلاح کرد.

در تحقیق پیش رو ساختار نانوحفره ی Fe-MCM-41 به وسیله‌ی اتم آهن اصلاح شد. سنتز این ساختار توسط ستیل تری متیل آمونیوم بروماید ($C_{16}TAB$) (سورفکتانت) در شرایط هیدروترمال سنتز شد و توسط تکنیک‌های متعددی مانند XRD، SEM، FT-IR و BET مورد بررسی قرار گرفت و سپس جذب نئودیمیم از محلول آبی بر روی جاذب سنتز شده بررسی شد و همچنین اثر عوامل مختلفی مثل pH و مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفت. مقدار بهینه برای pH در محدوده‌ی ۵ تا ۸ و برای جاذب Fe-MCM-41 ۰/۰۰۲۵ گرم به دست آمد. همدماهای جذبی لانگمویر، فروندلیش، تمکین، دوبینین ـ رادوشکوویچ به کار گرفته شده و داده‌های به دست آمده با مدل ایزوترمی فروندلیش سازگاری بهتری داشت. مقدار نئودیمیم جذب شده به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفوتومتر پلاسمای جفت شده‌ی القایی شناسایی شد.

نظر استاد راهنما برای چاپ در پژوهش نامه دانشگاه **مناسب است** / **مناسب نیست** **تاریخ و امضا:**

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول : مقدمه و تئوری

۱-۱ فلزات سنگین..... ۱

۱-۲ اثرات زیست محیطی فلزات سنگین..... ۱

۱-۳ روش‌های حذف فلزات سنگین..... ۲

۱-۳-۱ روش‌های فیزیکی..... ۳

۱-۳-۲ روش‌های شیمیایی..... ۴

۱-۳-۳ ر.وش‌های بیولوژیکی..... ۴

۱-۴ نئودیمیم..... ۵

۱-۵ مروری بر تحقیقات انجام شده بر روی نئودیمیم..... ۹

۱-۶ مواد متخلخل وانواع..... ۹

۱-۶-۱ مواد میکروپور..... ۱۱

۱-۶-۲ مواد مزوپور..... ۱۱

۱-۷ مقایسه‌ی اجمالی مواد مزوپور با مواد میکروپور..... ۱۲

۱-۸ دسته بندی مواد مزوپور..... ۱۳

۱-۹ مواد مزوپور سیلیکاتی..... ۱۳

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۱-۹-۱ اصلاح مزوپورهای سیلیکاتی..... ۱۴

۱-۹-۲ شرایط و نحوه‌ی تهیه‌ی مواد مزوپور سیلیکاتی..... ۱۵

۱-۱۰ مروری بر تحقیقات انجام شده بر روی ترکیبات MCM-41..... ۱۶

۱-۱۱ بعضی از کاربردهای فعلی مواد مزوپور سیلیکاتی..... ۱۸

۱-۱۱-۱ کاربردهای زیستی محیطی..... ۱۹

۱-۱۱-۲ کاتالیزورهای ناهمگن..... ۲۰

۱-۱۱-۳ سنسورها..... ۲۰

۱-۱۱-۴ کاربردهای بیولوژیکی..... ۲۰

۱-۱۲ سورفکتانت..... ۲۱

۱-۱۲-۱ سورفکتانت‌های کاتیونی..... ۲۲

۱-۱۲-۲ سورفکتانت‌های آنیونی..... ۲۲

۱-۱۲-۳ سورفکتانت‌های غیریونی..... ۲۲

۱-۱۳ مواد مزوپور غیر سیلیکاتی..... ۲۳

۱-۱۴ روش‌های تعیین ساختار مواد مزوپور..... ۲۳

۱-۱۴-۱ پراش پرتوی ایکس (XRD)..... ۲۵

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۱-۱۴-۲ میکروسکوپ پیمایش الکترونی (SEM)..... ۲۷

۱-۱۴-۳ تکنیک جذب ـ واجذب نیتروژن..... ۲۷

۱-۱۴-۳-۱ مساحت سطح ویژه..... ۲۹

۱-۱۴-۳-۲ حجم حفره..... ۳۰

۱-۱۴-۴ اسپکتروپی زیر قرمز تبدیل فوریه..... ۳۰

۱-۱۵ جذب سطحی..... ۳۰

۱-۱۶ انواع جاذب‌ها..... ۳۱

۱-۱۶-۱ سیلیکاژل‌ها..... ۳۳

۱-۱۶-۲ زئولیت‌ها..... ۳۳

۱-۱۶-۳ کربن فعال..... ۳۳

۱-۱۶-۳-۱ مراحل تهیه و فعال کردن کربن فعال..... ۳۳

۱-۱۶-۳-۲ ظرفیت جذب کربن فعال..... ۳۵

۱-۱۶-۳-۳ موارد استفاده کربن فعال..... ۳۵

۱-۱۶-۳-۴ انواع کربن فعال..... ۳۶

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۱-۱۷ سرعت فرآیند جذب سطحی و عوامل موثر بر آن..... ۳۶

فصل دوم : همدماهای جذب سطحی

۲-۱ ایزوترم‌های جذب سطحی..... ۴۲

۲-۱-۱ ایزوترم لانگمویر..... ۴۲

۲-۱-۱-۱ کاربرد ایزوترم لانگمویر برای جذب گاز روی جامد..... ۴۷

۲-۱-۱-۲ کاربرد ایزوترم لانگمویر برای جذب مایع روی جامد..... ۴۸

۲-۱-۲ ایزوترم برونر- ایمت- تلر..... ۵۰

۲-۱-۳ ایزوترم فروندلیش..... ۵۱

۲-۱-۴ ایزوترم تمکین..... ۵۴

۲-۱-۵ ایزوترم ردلیچ-پیترسون..... ۵۵

۲-۱-۶ ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ..... ۵۶

۲-۲ مدل های سینتیکی جذب سطحی..... ۵۷

۲-۲-۱ معادله‌ی لاگرگرن (معادله‌ی سرعت شبه مرتبه‌ی اول)..... ۵۸

۲-۲-۲ معادله‌ی الوویچ..... ۵۹

۲-۲-۳ معادله‌ی سرعت شبه مرتبه‌ی دوم..... ۶۰

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل سوم : بخش تجربی

۳- ۱ مواد شیمیایی..... ۶۳

۳- ۲ تجهیزات..... ۶۳

۳- ۳ تهیه‌ی نانو حفره‌ی آهن(III) سیلیکات..... ۶۴

۳- ۴ تهیه‌ی محلول مادر از نمک $Nd(NO_3)_3$..... ۶۴

۳- ۵ ساخت بافر..... ۶۵

۳- ۶ تعیین pH بهینه..... ۶۶

۳- ۷ تعیین اسید مناسب برای شستشوی جاذب حاوی ماده‌ی جذب شونده..... ۶۶

۳- ۸ تعیین مقدار بهینه‌ی جاذب..... ۶۷

۳- ۹ تعیین غلظت بهینه‌ی Nd^{3+} و ایزوترم‌های مناسب جذب..... ۶۷

۳- ۱۰ بررسی سینتیک واکنش..... ۶۸

۳- ۱۱ بررسی اثر یون مزاحم..... ۶۸

۳- ۱۲ بررسی کارآیی جاذب در جذب Nd3+ در حضور آب شهر..... ۶۹

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل چهارم : بحث و نتیجه‌گیری

۴- ۱ بررسی ساختار جاذب نانو حفره با روش پراش اشعه‌ی ایکس..... ۷۱

۴- ۲ نتایج حاصل از ایزوترم‌های جذب- واجذب نیتروژن(BET)..... ۷۲

۴- ۳ طیف مادون قرمز(IR)..... ۷۳

۴- ۴ تصویر SEM..... ۷۵

۴-۵ بررسی اثر pH..... ۷۵

۴- ۶ بررسی نقش اسیدهای مختلف در جداسازی Nd^{3+} از سطح جاذب..... ۷۷

۴-۷ مطالعه و بررسی مقادیر جاذب..... ۷۸

۴- ۸ مطالعه وبررسی تعادلی ایزوترم‌های جذب و غلظت بهینه..... ۷۹

۴- ۹ تعیین سینتیک واکنش..... ۸۴

۴- ۱۰ بررسی اثر زمان تماس جاذب و جذب شونده..... ۸۵

۴- ۱۱ نتایج حضور یون مزاحم..... ۸۶

۴- ۱۲ بررسی فرآیند جذب Nd^{3+} در آب شهر..... ۸۷

فهرست منابع و مأخذ..... ۸۸

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول(۱-۱).....۶

جدول(۱-۲).....۷

جدول(۱-۳).....۳۹

جدول(۴-۱).....۷۷

جدول(۴-۲).....۸۳

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل(۱-۱)..... ۲۶

شکل(۱-۲)..... ۲۷

شکل(۱-۳)..... ۲۸

شکل(۱-۴)..... ۲۹

شکل(۱-۵)..... ۳۴

شکل(۱-۶)..... ۳۷

شکل(۲-۱)..... ۴۴

شکل(۲-۲)..... ۴۵

شکل(۲-۳)..... ۴۶

شکل(۲-۴)..... ۴۹

شکل(۲-۵)..... ۵۲

شکل(۲-۶)..... ۵۳

شکل(۲-۷)..... ۵۵

شکل(۴-۱)..... ۷۲

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل(۴-۲)..... ۷۳

شکل(۴-۳)..... ۷۴

شکل(۴-۴)..... ۷۵

شکل(۴-۵)..... ۷۶

شکل(۴-۶)..... ۷۸

شکل(۴-۷)..... ۸۰

شکل(۴-۸)..... ۸۰

شکل(۴-۹)..... ۸۱

شکل(۴-۱۰)..... ۸۲

شکل(۴-۱۱)..... ۸۴

شکل(۴-۱۲)..... ۸۵

شکل(۴-۱۳)..... ۸۶

چکیده

مواد نانو حفره به طور فراوان در جداسازی، کاتالیزورها، سنسورها، اکولوژی و فناوری نانو استفاده می‌شوند؛ بنابراین سنتز این مواد مورد توجه زیادی قرار گرفته است.

برای افزایش کیفیت و کارآیی ترکیبات نانوحفره می‌توان ساختار آنها را با اتصال واکنشگرهای آلی یا معدنی مثل لیگاندهای مختلف و بعضی از هتروواتم‌ها مانند آهن[۱]، آلومینیوم [۲ و ۳] و روی اصلاح کرد.

در تحقیق پیش رو ساختار نانوحفره Fe-MCM-41 به وسیله‌ی اتم آهن اصلاح شد. سنتز این ساختار توسط ستیل تری متیل آمونیوم بروماید ($C_{16}TAB$) (سورفکتانت) در شرایط هیدروترمال سنتز شد و توسط تکنیک‌های متعددی مانند XRD، SEM، FT-IR و BET [۴] مورد بررسی قرار گرفت و سپس جذب نئودیمیم از محلول آبی بر روی جاذب سنتز شده بررسی شد و همچنین اثر عوامل مختلفی مثل pH و مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفت. مقدار بهینه برای pH در محدوده‌ی ۵ تا ۸ و برای جاذب Fe-MCM-41 ۰/۰۰۲۵ گرم به دست آمد. همدماهای جذبی لانگمویر[۱]، فروندلیش[۲]، تمکین[۳]، دوبینین ـ رادوشکوویچ[۴] به کار گرفته شده و داده‌های به دست آمده با مدل ایزوترمی فروندلیش سازگاری بهتری داشت. مقدار نئودیمیم جذب شده به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفوتومتر پلاسمای جفت شده‌ی القایی[۵] شناسایی شد.

---

[1]- Langmuir
[2]- Freundlich
[3]- Temkin
[4]- Dubinin – Rudesh kuvich
[5]- Inductivity Coupled Optical Emission Spectroscopy (ICP- OES)

فصل اول:

مقدمه و تئوری

۱ – ۱ فلزات سنگین[۵]

تا کنون تعاریف متعددی برای فلزات سنگین بیان شده است :

۱ – فلزات سنگین عناصری هسستند که وزن مخصوص آنها بیشتر از ۶ گرم برسا نتی متر مکعب باشد .

۲ – فلزات سنگین ، فلزاتی هستند که وزن اتمی آنها بیش از وزن اتمی سدیم (۲۲/۹) باشد .

۳ – فلزات سنگین عناصری هستند که وزن مخصوص آنها بیشتر از وزن مخصوص آهن باشد .

مقید شدن به این تعاریف محدودیت هایی را به دنبال دارد . برای مثال آرسنیک[1] غیر فلز است ولی معمولا آن را جزء فلزات سنگین در نظر می گیرند؛ یا وزن مخصوص کادمیم[2] کمتر از وزن مخصوص آهن است. به همین خاطر در بسیاری از مراجع، عملا تعریف مشخصی از فلزات سنگین ارائه نمی شود . آنچه اهمیت دارد این است که فلزات سنگین معمولا سمی و حتی سرطان زا هستند و در بسیاری از پسابهای صنعتی کم و بیش یافت می شود .

۱-۲ اثرات زیست محیطی فلزات سنگین

فلزات سنگین در بیشتر نقاط دنیا در فرم های فیزیکی و شیمیایی گوناگون و در غلظت های متفاوت با عنوان آلود کننده محیط زیست مطرح بوده و از طریق تخلیه پساب های صنعتی و شهری ، مصرف سوخت ، مصرف لجن حاصل از تصفیه پساب به صورت بارور کننده زمین به محیط وارد می گردند

[1] Arsenic
[2] Cadmium

و برای انسان ها و دیگر موجودات زنده محیط زیست، اثرات زیان آوری را به دنبال دارند . فلزاتی مانند کادمیم ، سرب[1] و جیوه[2] به دلیل تجمع در بدن انسان ها وموجودات زنده بسیار خطرناک می-باشد. این فلزات با زنجیره غذایی تلغیظ می شوند و از این طریق خطر مهمی برای ارگانیسم های موجود در بالای زنجیره به شمار می روند . میزان سمی بودن فلزات در شرایط مختلف فرق می‌کند و تابع عواملی چون غلظت ،زمان تماس و عوامل فیزیکی ، شیمیایی و بیولوژیکی می باشد .

فلزات سنگین نه تنها آب های مصرفی انسان و موجودات زنده را به شدت آلوده می‌کنند بلکه باعث آلوده شدن خاک نیز می‌شوند که در اثر این آلودگی، زمین های زراعی ارزش خود را برای کشاورزی از دست می دهند. همچنین فلزات سنگین در زمان تخلیه در محیط زیست ، قادرند به طور عمودی در خاک نفوذ کرده و آب های زیرزمینی را آلوده کنند . اغلب فلزات سنگین در واکنش های بیولوژیک سلول های موجودات زنده تداخل و ایجاد مزاحمت می کنند یا ممکن است منجر به ممانعت برخی از واکنش های بیوشیمیایی سلول‌ها شوند.

وجود فلزات سنگین در پساب های شهری ، در سیستم تصفیه پساب اختلال ایجاد کرده و کاهش راندمان تصفیه و در موارد حاد توقف فعالیت های بیولوژیکی سیستم های تصفیه ای را باعث می-شود. با توجه به اثرات زیان آور حاصل از تخلیه پساب های دارای فلزات سنگین به محیط زیست ، کلیه ضوابط و استانداردهای خروجی این پساب ها از طرف سازمان ها و موسسات مسئول در زمینه حفظ محیط زیست ارائه شده است .

۱-۳ روش های حذف فلزات سنگین

فیلترنمودن آب با فیلترهای نانومتری، تحولی عظیم در بازیافت و استفاده مجدد از آب‌های صنعتی و کشاورزی ایجاد می‌کند .فیلترهای فیزیکی با منافذی در حد نانومتر می‌توانند باکتری‌ها، ویروس‌ها و حتی واحدهای کوچک پروتئین را صددرصد غربال کنند. با جداسازهای الکتریکی که یون‌ها را به وسیله صفحات ابرخازن جذب می‌کند می‌توان نمک‌ها و مواد سنگین را جذب کرد. بررسی

[1] Lead
[2] Mercury