

سنتز نانو حفره MCM-41 با استفاده از منبع سیلیس استخراج شده از گیاه جگن

فرشید قربانی^۱، حبیب اله یونسی^۲، زهرا مهربان^۳، علی اصغر قریشی^۴ و منصور انبیا^۵

^۱گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
^۲گروه شیمی، کمیته فناوریهای نو، موسسه پژوهشی برنامه ریزی درسی و نوآوری های آموزشی، تهران، ایران
^۳گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه نوشیروانی، بابل، ایران
^۴آزمایشگاه تحقیقاتی مواد نانو حفره، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۹۰/۱۲/۲۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۱/۶/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۱/۱۰/۷

چکیده گیاه جگن (*Carex riparia*) یک علف هرز بوده و یکی از پسماندهای کشاورزی به حساب می آید. پس از استفاده از مواد آلی این گیاه به عنوان یک منبع انرژی در فرآیند احتراق، مواد بجای مانده غنی از سیلیس بوده که از لحاظ اقتصادی می تواند یک ماده خام با ارزش جهت تولید مواد سیلیکاتی باشد. هدف این مطالعه بدست آوردن سیلیس خالص از گیاه جگن و همچنین سنتز ماده نانو حفره شش وجهی با ساختار منظم از نوع MCM-41 با استفاده از سیلیس بدست آمده به روش آبی-حرارتی می باشد. برای رسیدن به درصد خلوص بالای سیلیس استخراج شده، بهینه کردن شرایط در فرآیندهای دمای احتراق، پیش تصفیه گیاه جگن با اسید هیدروکلریک و رفلاکس اسیدی خاکستر جگن جهت حذف ناخالصی های فلزی از قبیل K، Na، Ca، Mg، Fe، P، و غیره انجام شد. بررسی سیلیس استخراج شده با روش پراش پرتو ایکس بیانگر این مسئله بود که با کاهش دمای احتراق پهنای پیک (مربوط به بی شکل بودن سیلیس) افزایش می یابد. نتایج فلورسانس اشعه ایکس بیانگر درصد بالای ۹۱/۱۳ درصد خلوص سیلیس بدست آمده از گیاه جگن بود که با بکار بردن پیش تصفیه با اسید هیدروکلریک ۱ N، فرآیند رفلاکس و احتراق در دمای ۶۰۰ °C بدست آمد. MCM-41 سنتز شده با استفاده از روش های پراش پرتو ایکس (XRD)، اندازه گیری جذب فیزیکی گاز نیتروژن (BET)، آنالیز موج سنجی عبوری مادون قرمز فوریر (FT-IR) و تصاویر میکروسکپ الکترونی (SEM) مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل نانو حفره MCM-41 با ساختار شش وجهی 2d بود. دیگر نتایج آزمایش های انجام شده نشان داد که میزان سطح ویژه ۰/۷۸۷ m²/g، حجم کلی حفرات ۰/۷۴۵ m³/g و میانگین قطر حفرات ۳/۷۸ nm بود.

کلمات کلیدی: جگن، نانو حفره سیلیکاتی، سیلیس بی شکل، MCM-41

Synthesis of nanoporous materials of MCM-41 by the extracted silica from sedge

F. Ghorbani¹, H. Younesi², Z. Mehraban³, A.A. Ghoreyshi⁴ and M. Anbia⁵

¹Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University

²Department of Chemistry, New Technologies Committee, Research Institution for Curriculum Development and Educational Innovations

³Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Noshirvani University

⁴Research Laboratory of Nanoporous Materials, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology

Abstract Sedge (*Carex riparia*), is a weed and waste product of agriculture. After the use of the organic elements as fuels, the leavings including large amounts of silica can be used as economically viable raw material for the production of silica based products. The purpose of this study is obtained of pure silica form sedge and also synthesis of ordered nano porous silica with hexagonal structure, type MCM-41 with hydrothermal method by silica source that extracted from sedge. To attain high-purity of the silica, the optimization of the process conditions of the burning temperature, hydrochloric acid leaching treatment of sedge biomass and acidic reflux process of sedge ash were conducted to remove the metallic impurities such as K, Na, Ca, Mg, Fe, P, etc. X-ray diffraction studies of obtained silica reveal increasing peak width (amorphousity) with decreasing burning temperature. X-ray Fluorescence (XRF) results show that high purity amorphous silica materials with 91.13% were prepared from sedge by applying the 1N hydrochloric acid leaching, refluxing treatment and burning process at 600°C in electronic furnace. The synthesized MCM-41 were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption measurements (BET), Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry and scanning electron microscopy (SEM). X-ray diffraction pattern of the resulting MCM-41 revealed typical pattern of 2d-hexagonal mesophase. The other experimental results revealed that the specific surface area was 778 m²/g, total pore volume was 0.745 cm³/g and average pore diameter was 3.78 nm.

Keywords: Sedge, nano porous silica, amorphous silica, MCM-41

*عهده دار مکاتبات

نشانی: مازندران، نور، خیابان امام خمینی (ره)، دانشگاه تربیت مدرس

تلفن: ۰۱۲۲۶۲۵۳۱۰۱-۳، دورنگار: ۰۱۲۲۶۲۵۳۴۹۹، پیام نگار: hunesi@modares.ac.ir, hunesi@yahoo.com

۱- مقدمه

سیلیس بی شکل استخراج شده از مواد پسماند گیاهی دارد و در چند دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته است، تولید مواد نانو حفره سیلیکاتی است. به طور کلی، مواد جامدی که در ساختار خود حاوی حفره و منفذ هستند به عنوان مواد متخلخل یا حفره دار^۲ تعریف می‌شوند. یکی از مفاهیم مهم که در مواد متخلخل مورد بررسی قرار می‌گیرد تخلخل^۳ می‌باشد. تخلخل از تقسیم حجم حفرات به حجم ماده به دست می‌آید. برای اینکه بتوان ماده‌ای را متخلخل نامید، آن ماده باید تخلخل بین $0.2-0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ داشته باشد. بر اساس تعریف IUPAC^۴ مواد متخلخل به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند [۹]: (۱) مواد ریز حفره: ^۵ اندازه منافذ در این مواد کمتر از 2 nm است. (۲) مواد میان حفره: ^۶ اندازه منافذ در این مواد بین $2-50 \text{ nm}$ می‌باشد. (۳) مواد بزرگ حفره: ^۷ اندازه منافذ در این مواد بزرگتر از 50 nm می‌باشد. مواد نانو حفره یک اصطلاح کلی در فناوری نانو می‌باشد که در مجموع به مواد حفره داری اطلاق می‌گردد که اندازه حفرات آنها در محدوده 100 nm - 0.2 باشد. این مواد نانو حفره کاربردهای عمده‌ای دارند. از جمله این کاربردها می‌توان به کاربرد به عنوان جاذب (فیزیکی و شیمیایی)، جداساز، فیلتر و غربال مولکولی، کاتالیزگر و دارورسان اشاره نمود [۱۰]. به دلیل اندازه متفاوت و میزان گسترش حفرات، در بیشتر کاربردهای شیمیایی، اندازه منافذ در محدوده مواد ریز حفره و میان حفره جوابگوی بسیاری از نیازها می‌باشد و مواد بزرگ حفره کاربرد شیمیایی چندانی پیدا نکرده‌اند. مواد نانو حفره خصوصیات بی‌نظیری نسبت به مواد غیر متخلخل مشابه دارند. مساحت سطح ویژه بالا، نفوذ پذیری در برابر سیالات، ویژگی شکل‌گزين، پایداری خوب از جمله خصوصیات این مواد متخلخل می‌باشد.

هدف مطالعه حاضر بهینه سازی استخراج سیلیس از گیاه جگن^۸ به عنوان یک منبع جایگزین جهت تهیه سیلیس بی شکل^۹ می‌باشد. همچنین برای بررسی میزان فعالیت^{۱۰} سیلیس

سیلیکا (SiO_2) بی شکل یک ماده خام اولیه است که با توجه به قطر کوچک ذرات آن دارای کاربردهای زیادی در فناوری‌های مختلف همچون کاربرد در صنایع الکترونیک، سرامیک، مواد پلیمری، تصفیه روغن نباتی، محصولات دارویی، مواد شوینده، چسب، پر کردن ستون دستگاه‌های کروماتوگرافی و غیره است [۱، ۲]. سیلیکات سدیم، که ماده پیش ساز تولید سیلیکا است معمولاً از ذوب کوارتز با کربنات سدیم در دمای 1300°C بدست می‌آید که یک فرآیند زمان بر و پرهزینه می‌باشد [۲]. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی جهت استفاده از خاکستر بدون کربن (خاکستر سفید) برخی از پسماندهای گیاهی همچون پوسته برنج جهت استخراج سیلیکا شده است [۳-۵]. خانواده گیاه *Cyperaceae* یکی از بزرگترین خانواده‌های جگن است که حدود ۵۵۰۰ گونه در ۱۰۹ جنس دارد. گونه *Carex riparia* یکی از گونه‌های پر جمعیت این خانواده است که در اروپا و آسیا به وفور یافت می‌شود. این گیاه در مناطق مرطوب می‌روید و می‌تواند گونه غالب در مانداب‌ها بوده و همچنین در مناطق جنگلی مرطوب، حاشیه دریاچه‌ها و تالاب‌ها و مزارع برنج یافت شود [۶]. از دیدگاه استفاده از زیتوده گیاهی به عنوان منبع انرژی، جگن نیز مانند بسیاری دیگر از زیتوده‌های گیاهی (پوسته برنج، برگ نیشکر، برگ ذرت، کاه گندم و...) پس از جمع آوری در مزارع به عنوان علف هرز می‌تواند به عنوان منبع انرژی در فرآیندهای احتراق یا استخراج گاز^۱ بکار رود. این استدلال به این دلیل است که جگن محتوی $65-75\%$ مواد آلی پلی ساکارید همچون سلولز و همی سلولز است که از محتوای انرژی بالایی برخوردارند [۷]. از سوی دیگر یکی از عناصر اصلی تشکیل دهنده خاکستر سیاه جگن (پس از احتراق در دمای محیط) سیلیس است که می‌تواند از لحاظ اقتصادی منبع مناسبی جهت تامین سیلیس بی شکل باشد. میزان فعال بودن سیلیس بدست آمده از پسمانهای گیاهی به یکسری از پارامترها همچون مقدار محتوای سیلیس، فاز کریستالیزاسیون سیلیس، اندازه و میزان سطح ذرات سیلیس و همچنین کم بودن مقدار محتوای کربن و سایر ناخالصی‌ها بستگی دارد [۸]. یکی از کاربردهایی که

² - porous materials

³ - porosity

⁴ - International Union of Pure and Applied Chemistry

⁵ - Microporous materials

⁶ - Mesoporous materials

⁷ - Macroporous materials

⁸ - Carex

⁹ - amorphous silica

¹⁰ - activity

¹ - gasification

مدت ۲۴ ساعت در دمای 50°C حرارت داده شد. سپس مواد جامد فیلتر شده چند مرتبه با استفاده از آب مقطر شستشو داده شد تا pH آب شستشو با pH آب مقطر برابر گردد. مواد بدست آمده پس از احتراق در کوره آماده آنالیز گردید. فرآیند رفلاکس بر روی خاکستر گیاه جگن انجام شد به این صورت که ۱۰ g گرم از خاکستر گیاه جگن را در ۲۰۰ ml از محلول اسید هیدروکلریک ۱ نرمال ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 50°C رفلاکس گردید و در نهایت خاکستر با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۱ فیلتر گردید و چند مرتبه با استفاده از آب مقطر شستشو داده شد تا pH آب شستشو با pH آب مقطر برابر گردد. در کلیه روش‌ها جهت استخراج سیلیس از روش احتراق استفاده گردید که در آن از دو روش استفاده شد: (۱) احتراق بدون کنترل دما (احتراق در شرایط محیط آزاد با دمای خود شعله ایجاد شده انجام شد که با سوختن جگن تولید گردید) (۲) احتراق در دمای کنترل شده (احتراق در کوره الکتریکی در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و 800°C و به مدت ۶ ساعت انجام شد).

۲-۳- سنتز نانو حفره سیلیکاتی MCM-41

ماده نانو حفره MCM-41 به روش آبی- حرارتی سنتز گردید [۳]. در این فرآیند از سیلیس استخراج شده از گیاه جگن به عنوان ماده اولیه استفاده شد. در این روش ابتدا در ظرف (a) محلول سدیم سیلیکات بدین صورت تهیه گردید که مقدار ۴ g سیلیس با ۲ g هیدرواکسید سدیم و ۷۰ g آب دیونیزه ترکیب شده و در دمای 80°C به مدت ۲ ساعت مخلوط گردید تا محلول شفاف بدست آمد. سپس در ظرف (b) مقدار ۱/۴۴ g از ماده طاق ساز CTAB^۶ به ۹ g آب دیونیزه در دمای اتاق اضافه گردید و کاملاً مخلوط گردید تا محلول شفاف بدست آمد. در مرحله بعد محلول سدیم سیلیکات به سورفاکتانت (CTAB) در حال اختلاط به صورت قطره قطره افزوده شد. سپس pH محلول بدست آمده با استفاده از اسید استیک ۵ نرمال در ۱۱ تنظیم گردید (مناسب ترین pH بدست آمده به صورت تجربی) و به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق به شدت مخلوط شد تا مخلوط سیلیکا -

تهیه شده از آن جهت سنتز ماده نانو حفره سیلیکاتی^۱ MCM-41^۲ با روش آبی- حرارتی^۳ استفاده گردید. بعلاوه MCM-41 سنتز شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، اندازه گیری جذب فیزیکی گاز نیتروژن (BET)، آنالیز موج سنجی عبوری مادون قرمز فوریر (FT-IR) و تصاویر میکروسکپ الکترونی (SEM) مورد آنالیز و شناسایی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده در آزمایش‌ها

گیاه جگن (*Carex riparia*) مورد استفاده در این مطالعه از زمین‌های مرطوب شهرستان نور واقع در استان مازندران تهیه گردید. جگن جمع آوری شده ابتدا با استفاده از آب معمولی مورد شستشو قرار گرفت تا خاک و آلودگی روی آن به طور کامل برطرف شود و سپس در مقابل نور آفتاب خشک گردید. جگن خشک شده به قطعات کوچک تر خرد گردید و سپس با استفاده از آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون و در دمای 80°C خشک شد. همچنین مواد مورد استفاده در آزمایش‌ها از جمله ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB)، سدیم هیدرواکساید، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و اسید استیک از شرکت فلوکا و اتانول خالص از شرکت مرک خریداری شد.

۲-۲- استخراج سیلیس از گیاه جگن

برای رسیدن به روش بهینه استخراج سیلیس از گیاه جگن چندین روش متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند که عبارتند از: (۱) استخراج سیلیس بدون آماده سازی (۲) پیش تصفیه گیاه جگن^۴ با اسید هیدروکلریک (۳) رفلاکس خاکستر جگن^۵ با اسید هیدروکلریک (۴) استفاده ترکیبی از پیش تصفیه و رفلاکس با اسید هیدروکلریک. در فرآیند پیش تصفیه به این صورت عمل شد که ۱۰ g از نمونه جگن خرد شده در ۲۰۰ ml از محلول اسید هیدروکلریک ۱ نرمال ریخته شده و به

^۱ - nano porous silica material

^۲ - Mobile Crystalline Material

^۳ - hydrothermal

^۴ - leaching of carex

^۵ - refluxing of carex ash

^۶ - Cetyl trimethylammonium bromide

حفره در حدود ۲ درجه در مقیاس 2θ ظاهر می شود). آنالیز موج سنجی عبوری مادون قرمز فوریر^۴ (FT-IR) با استفاده از دستگاه مدل FTIR1650 (Shimadzo, Japan) در دامنه ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} با بکار بردن روش پلت KBr (با نسبت ۱/۱۰۰ = KBr / نمونه) انجام گردید. ویژگی های سطحی ساختار سیلیس و ماده نانو حفره سنتز شده با تهیه تصاویر میکروسکپ الکترونی (SEM) و با دستگاه مدل Philips XL30, Holland مورد بررسی قرار گرفت. همچنین فضای سطح ویژه^۵ مواد نانو حفره سنتز شده با کمک جذب و واجذب گاز نیتروژن و با دستگاه میکرومتریک^۶ ASAP و به روش BET تعیین گردید. گردید. همچنین برای تعیین توزیع اندازه حفرات روش BJH بکار رفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- گیاه جگن به عنوان منبع سیلیس

همانگونه که در جدول (۱) دیده می شود درصد رطوبت گیاه جگن حدود ۷۰٪ است که نشان می دهد یا باید از گیاه خشک جهت احتراق استفاده کرد و یا قبل از آن بایستی گیاه را خشک نمود. از سوی دیگر همان گونه که در نتایج ارائه شده دیده می شود یکی از عناصر اصلی تشکیل دهنده خاکستر سیاه جگن (پس از احتراق در دمای محیط) سیلیس است که حدود ۳۱/۴۲٪ می باشد و می تواند از لحاظ اقتصادی منبع مناسبی جهت تامین سیلیس بی شکل باشد.

جدول ۱. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی گیاه جگن.

ویژگی مورد مطالعه	مقدار (%)
رطوبت	۷۰/۰۹
مقدار خاکستر	۵/۴۱
درصد سیلیس خاکستر سیاه	۳۱/۴۲

۳-۲- حذف ناخالصی های سیلیس استخراج شده

مقادیری از ناخالصی های معدنی به همراه کربن نسوخته در خاکستر بجای مانده از احتراق جگن وجود دارد که بایستی

سورفاکتات بدست آید. ژل بدست آمده در ظرفی از جنس پلی پروپیلن (PTFE) در حالت ایستا به مدت ۷۲ ساعت در آون با دمای 100°C عمردهی^۱ گردید. سپس مجدداً pH ژل بدست آمده با استفاده از اسید استیک در ۱۱ تنظیم شده و به مدت ۲۴ ساعت دیگر در دمای 100°C در حالت ایستا عمردهی گردید. سپس مواد جامد تولیدی فیلتر شده و با آب دیونیزه شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 50°C خشک گردید. در نهایت برای حذف ماده طاق ساز از ترکیب دو روش استخراج با حلال و کلسینه کردن استفاده شد، به این صورت که ابتدا نانو حفره سنتز شده با استفاده از اتانول خالص در دمای 70°C به مدت ۶ ساعت سوکسوله گردید (یک ابزار آزمایشگاهی که توسط فرانس فون سوکسوله شیمیدان آلمانی در سال ۱۸۷۹ ابداع شده و جهت استخراج مواد آلی از مواد جامد بکار می رود) و محصول بدست آمده پس از خشک شدن در کوره قرار داده شد و دمای کوره را با شیب دمایی ملایم ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) به 550°C رسانده و به مدت ۵ ساعت در این دما نگه داشته شد و پس از خنک شدن تا دمای محیط نمونه خارج گردید.

۲-۴- تعیین ویژگی های ساختاری مواد تولید شده

درصد عناصر تشکیل دهنده سیلیس استخراج شده از گیاه جگن با استفاده از روش فلورسانس اشعه ایکس^۲ (XRF) و با دستگاه مدل Philips PW 1480 مورد آنالیز قرار گرفت. همچنین جهت بررسی کریستالیزاسیون سیلیس استخراج شده و همچنین تعیین الگوی ساختاری ماده نانو حفره سنتز شده از روش پراش پرتو ایکس^۳ (XRD) و از دستگاه مدل GBC-Difftech MMA استفاده گردید. الگوهای XRD با استفاده از تشعشع $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج 1.54 \AA و در ولتاژ ۳۵ kV و با شدت ۳۴/۲ mA بدست آمد. که جهت تهیه الگوی وضعیت کریستالیزاسیون سیلیس، زاویه پراش در مقیاس 2θ از 5° تا 50° و جهت تعیین الگوی ساختار نانو حفره سنتز شده، از 1° تا 10° اسکن گردید (استفاده از پراش زاویه پایین به این دلیل می باشد که پیک اصلی نشان دهنده الگوی ماده میان

⁴ - Fourier transform infrared spectroscopy

⁵ - specific surface area

⁶ - micrometric

¹ - ageing

² - X-ray fluorescence

³ - X-ray diffraction

کلردریک ۱ نرمال در حذف فلزات ناخالص بسیار موثر است. آنها نشان دادند که پیش تصفیه پوسته برنج قبل از احتراق بر خصوصیات سیلیس بی شکل نیز اثر منفی نمی‌گذارد. همچنین نتایج بدست آمده توسط Chen و همکاران [۱۲] بر روی کاه گندم نشان داد که استفاده از روش پیش تصفیه با ترکیبی از اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک می‌تواند درصد خلوص سیلیس را از ۸۸٪ به ۹۱٪ افزایش دهد و در مقابل باعث حذف عناصر مزاحم همچون پتاسیم شود. انجام آماده سازی بر روی خاکستر بدست آمده پس از احتراق به روش رفلاکس نیز تاثیر بسزایی در حذف عناصر مزاحم در محصول نهایی دارد که نتایج آن در جدول مذکور نمایان است. بنابر این به نظر می‌رسد که استفاده از ترکیب دو روش پیش تصفیه و رفلاکس بتواند بهترین نتیجه را در میان روش‌های بکار رفته در بدست آوردن سیلیس با درجه خلوص بالا داشته باشد. به طوری که درصد خلوص سیلیس در استفاده ترکیبی از دو روش آماده سازی پیش تصفیه و رفلاکس به ۹۱/۱۳٪ رسیده است که بالاترین خلوص بدست آمده در این مطالعه است.

بتوان با ارائه یک روش آماده سازی مناسب این مقادیر را تا حد ممکن کاهش داد. نتایج بدست آمده از انجام روش‌های مختلف آماده سازی جهت استخراج سیلیس در جدول (۲) نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود پیش تصفیه گیاه جگن با اسید کلردریک قبل از احتراق باعث کاهش درصد عناصر مزاحم در محصول نهایی می‌گردد. به عنوان نمونه غلظت K_2O در نمونه آماده سازی نشده حدود ۲۶/۱۶٪ در احتراق کنترل نشده و $۳۳/۳۹$ ٪ در احتراق در دمای $۷۰۰^{\circ}C$ است در حالی که این مقدار در نمونه آماده سازی با اسید کلردریک یک نرمال به کمتر از ۰/۷٪ در نمونه احتراق یافته در دماهای مختلف $۵۰۰^{\circ}C$ تا $۸۰۰^{\circ}C$ کاهش یافته است. این کاهش را همچنین در عناصر دیگر مثل آهن، منیزیم، فسفر، کلر و گوگرد به وضوح می‌توان مشاهده نمود. در مطالعات انجام شده تنها انواع محدودی از اسیدها (H_2SO_4 , HNO_3 , HF) و HCl گزارش شده‌اند که در پیش تصفیه یا شستشوی گیاه قبل از احتراق بکار رفته اند، که در این میان اسید هیدروکلریک بیش از همه مورد استفاده قرار گرفته است. در مطالعه ای که توسط Chakraverty و همکاران [۱۱] انجام شده است نشان داده شده است که آماده سازی پوسته برنج با اسید

جدول ۲. درصد عناصر تشکیل دهنده مواد استخراج شده از گیاه جگن با روش های آماده سازی متفاوت.

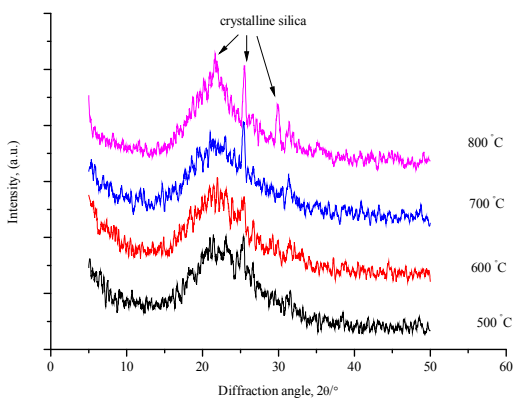
پیش تصفیه	-	-	-	-	+	+	+	+
رفلاکس	-	-	-	-	+	+	+	+
دمای احتراق ($^{\circ}C$)	کنترل نشده	۷۰۰	۷۰۰	۷۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰
SiO_2	۳۱/۴۲۴	۳۳/۱۴۳	۷۹/۰۳۳	۷۶/۹۸۸	۷۹/۳۹۸	۸۲/۴۲۹	۸۵/۹۹۵	۹۱/۱۳۶
Fe_2O_3	۰/۱۶۸	۰/۳۹۴	۰/۹۲۷	ni	۰/۲۵۶	ni	ni	۰/۱۴۲
CaO	۷/۹۳۱	۱۱/۲۱۴	۱/۳۱۲	۵/۰۳۵	۶/۲۳۲	۶/۳۵۵	۳/۴۷۳	۰/۵۱۲
K_2O	۲۶/۱۶۲	۳۳/۳۹۵	۲/۴۶۱	۰/۶۸۰	۰/۵۹۸	۰/۶۷۲	۰/۳۸۱	۰/۲۹۹
Cl	۳/۱۲۹	۵/۳۲۷	۰/۰۸۷	۰/۱۴۳	ni	ni	ni	ni
SO_3	۷/۲۸۷	۶/۳۳۰	۰/۶۰۳	۳/۶۳۱	۳/۰۷۵	۲/۹۲۷	۲/۵۰۱	۰/۱۸۸
P_2O_5	۴/۴۸۸	۶/۴۹۱	۱/۲۴۹	۰/۶۷۷	۰/۷۶۹	۰/۸۳۲	۰/۴۸۸	۰/۳۲۴
Al_2O_3	۰/۱۵۴	۰/۴۷۲	۱/۱۲۰	۰/۳۴۹	۰/۳۷۷	۰/۴۵۰	۰/۳۷۴	۰/۲۴۲
MgO	۲/۵۵۰	۲/۹۰۷	۰/۵۸۵	۰/۸۸۳	۰/۹۲۲	۰/۸۸۲	۰/۴۳۵	۰/۲۱۳
Zn	۰/۰۳۳	ni**	۹/۲۶۰	ni	۰/۰۳۲	ni	ni	۰/۰۲۵
L.O.I*	۱۶/۶۱	ni	۱/۴۵۰	۱۱/۰۳۰	۷/۸۵۰	۴/۹۴۰	۵/۶۲۰	۶/۹۲۰
سایر عناصر	۰/۰۶۴	۰/۳۲۷	۱/۹۱۳	۰/۵۸۴	۰/۴۹۱	۰/۵۵۸	۰/۷۷۳	۰/۰۰۰

*: Limit on ignition, **: not include, -: انجام نشد، +: انجام شد

۳-۳- بی شکل بودن سیلیس استخراج شده

یکی از روش‌هایی که می‌توان کربن نسوخته بجای مانده در خاکستر جگن را کاهش داد احتراق در دماهای بالاتر است، اما احتراق در دمای بالا می‌تواند باعث کریستاله شدن سیلیس و تبدیل آن به کریستوبالیت^۱ و یا تریدمیت^۲ شود [۱۳]. کریستاله شدن یک خصوصیت منفی برای سیلیس به حساب می‌آید زیرا سیلیس در این حالت غیر فعال است و قابل کاربرد در واکنش‌های شیمیایی نیست. یکی از روش‌های بررسی وضعیت کریستالیزاسیون سیلیس تهیه الگوهای XRD است. در این روش اگر سیلیس بی شکل باشد بایستی یک پیک پهن و تپه مانند را در محدوده ۲۰° تا ۳۰° در مقیاس ۲θ نشان دهد و اگر سیلیس کریستاله شده باشد پیک‌های باریک ناشی از تشکیل کوآرتز در این محدوده حاصل خواهد شد. یکی از روش‌های مورد بررسی در این مطالعه احتراق در دمای محیط و به صورت کنترل نشده^۳ بود. همان گونه که در شکل (۱) دیده می‌شود به دلیل عدم کنترل دمایی در احتراق محیطی، سیلیس به اشکال کریستاله تبدیل شده است و قابل کاربرد در فرآیندهای شیمیایی نیست.

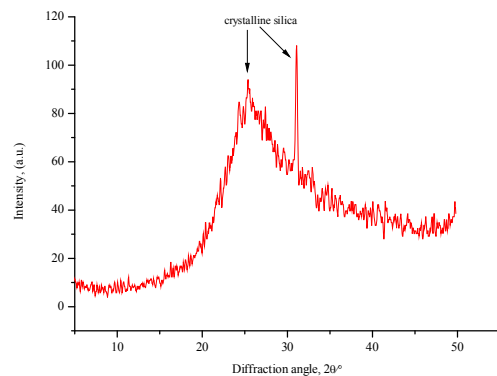
بنابر این برای رسیدن به دمای بهینه احتراق، نمونه در داخل کوره الکتریکی و در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C سوزانده شد که نتایج آن در شکل (۲) نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش دما درصد کریستاله شدن سیلیس و تبدیل شدن به کریستوبالیت و یا تریدمیت افزایش می‌یابد. و همچنین با توجه به این مسئله که هرچه دما بالاتر باشد درصد کمتری از کربن نسوخته باقی می‌ماند دمای ۶۰۰ °C به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.



شکل ۲. الگوی XRD خاکستر جگن بدست آمده از احتراق در دماهای ۵۰۰-۸۰۰ °C

۳-۴- بررسی ویژگی‌های ساختاری MCM-41 سنتز شده

الگوی XRD مربوط به MCM-41 سنتز شده با منبع سیلیس جگن در شکل (۳) نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود یک پیک قله مانند و بلند مربوط به صفحه ۱۰۰ در زاویه ۲/۲۶° در مقیاس ۲θ وجود دارد که بیانگر الگوی ساختاری 2d ماده نانو حفره شش وجهی سنتز شده است [۱۴]. همچنین سه پیک با شدت کمتر به ترتیب در زوایای ۳/۸°، ۴/۳° و ۵/۸° دیده می‌شوند که به ترتیب مربوط به صفحات ۱۱۰، ۲۰۰ و ۲۱۰ است که نشان دهنده نظم بالای ماده نانو حفره سنتز شده است.



شکل ۱. الگوی XRD خاکستر جگن بدست آمده از احتراق بدون کنترل دمایی.

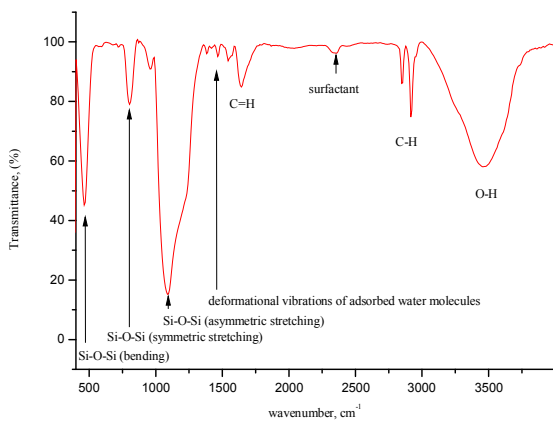
^۱ (یک ماده سیلیکاتی چند وجهی که در دمای بالا شکل cristobalite -

می‌گیرد):

^۲ (یکی از انواع کوآرتز است که در دماهای بالا شکل می‌گیرد tridymite -

و دارای صفحات کریستالی شش وجهی شیشه مانند به رنگ روشن است):

^۳ - uncontrolled combustion

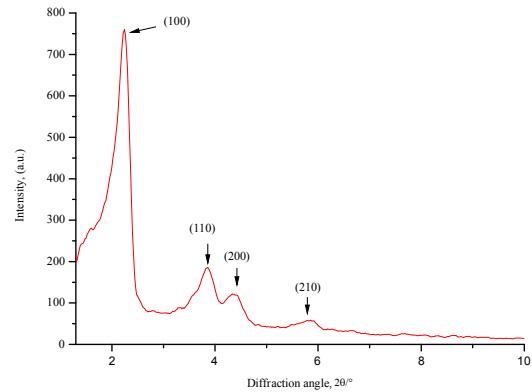


شکل ۴. الگوی FT-IR نانو حفره سنتز شده MCM-41.

در مقایسه با مطالعات انجام شده [۱۶-۱۸] که از سیلیس آماده تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) جهت سنتز استفاده کرده اند می توان گفت که ماده نانو حفره سنتز شده از وضعیت بسیار مناسبی برخوردار است. نمودار جذب و واجذب گاز نیتروژن نیز در شکل (۵) نشان دهنده مطابقت با الگوی نوع (IV) در طبقه بندی IUPAC و حلقه پسماند^۳ آن از نوع H1 می باشد که بیانگر این است که ماده سنتز شده میان حفره است.

جدول ۳. ویژگی های فیزیکی ماده نانو حفره سیلیکاتی MCM-41 با استفاده از نمودار جذب و واجذب گاز نیتروژن

نمونه	اندازه حفره واحد به روش BJH (Å)	فضای سطح ویژه (m ² /g)	میانگین قطر حفرات (nm)	حجم کلی حفرات (cm ³ /g)	منبع
MCM-41	۱۲/۱	۷۸۷	۳/۷۸	۰/۷۴۵	مطالعه حاضر
MCM-41	-	۱۰۰۳/۵	۳/۹۶	۰/۷۶	[۱۶]
MCM-41	۴۲/۰۱۹	۹۶۶	۳/۸	-	[۱۷]
MCM-41	۳۴/۲۲	۱۲۰۷	-	۰/۸۵۳	[۱۸]



شکل ۳. الگوی XRD نانو حفره سنتز شده MCM-41.

الگوی FT-IR مربوط به MCM-41 سنتز شده نیز در شکل (۴) نشان داده شده است. در این نمودار باند پهن جذب در محدوده $2970-3800 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند O-H در گروه های سیلانول^۱ سطحی (Si-OH) و ملکول های جذب شده آب است [۱۶، ۱۵]. ارتعاشات موجود در 2850 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H و همچنین در 1630 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C است که نشان دهنده مواد کربنی باقی مانده از فرآیند احتراق گیاه جگن است [۱۴]. ارتعاش خفیف موجود در 2300 cm^{-1} مربوط به ماده سورفاکتانت باقی مانده در نانو حفره سنتز شده پس از کلسینه کردن است. ارتعاشات موجود در محدوده $1580-1340 \text{ cm}^{-1}$ نیز به دلیل تغییر شکل ملکول های جذب شده آب بوجود آمده است. همچنین ارتعاشات ساختار سیلوکسان^۲ (Si-O-Si) در محدوده $1350-850 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش غیر متقارن، در ناحیه $850-750 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش متقارن و در ناحیه $515-400 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی می باشد [۱۶، ۱۷].

فضای سطح ویژه مواد نانو حفره سنتز شده با کمک جذب و واجذب گاز نیتروژن به روش BET تعیین گردید که نتایج آن در جدول (۳) نشان داده شده است. همان گونه که دیده می شود سطح ویژه MCM-41 سنتز شده با منبع سیلیس استخراج شده از گیاه جگن برابر با $787 \text{ m}^2/\text{g}$ ، میانگین قطر حفرات برابر با 3.78 nm و حجم کلی حفرات $0.745 \text{ cm}^3/\text{g}$ می باشد.

^۱ - silanol^۲ - siloxane^۳ - hysteresis loops

۴- نتیجه گیری

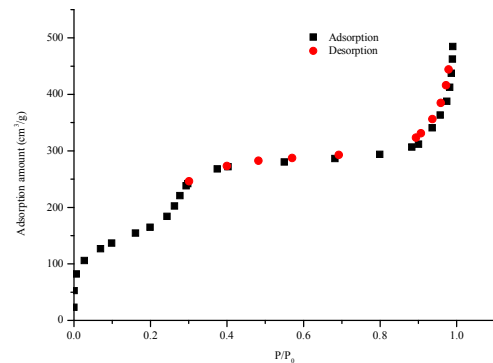
گیاه جگن (*Carex riparia*) به دلیل فراوانی، انتشار گسترده و درصد بالای سیلیس خود می‌تواند به عنوان یک منبع مناسب سیلیس مورد استفاده قرار گیرد. نتایج نشان داد که احتراق بایستی در شرایط کنترل شده صورت گیرد تا باعث کریستاله شدن سیلیس نگردد و دمای 600°C به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید. بالاترین درصد خلوص سیلیس بدست آمده در این مطالعه ۹۱/۱۳٪ بود که در نمونه ای بدست آمد که پیش تصفیه و فرآیند رفلاکس بر روی آن انجام شد. با سیلیس بدست آمده ماده نانو حفره MCM-41 به روش آبی- حرارتی سنتز گردید. نانو حفره تولید شده با استفاده از روش های BET، FT-IR، XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که MCM-41 با ساختار شش وجهی بسیار منظم، اندازه سطح بسیار بالا ($787\text{ m}^2/\text{g}$)، میانگین قطر حفرات 3.78 nm ، حجم کلی حفرات $0.745\text{ cm}^3/\text{g}$ و ذرات کروی شکل که از وضعیت مناسبی در مقایسه با نمونه‌های سنتز شده با منبع سیلیس TEOS در مطالعات دیگر برخوردار است.

۵- سپاسگزاری

انجام تحقیق حاضر با استفاده از پشتیبانی مالی و علمی دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس و همچنین پشتیبانی مالی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو ممکن گردید. بدین وسیله نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی و تشکر خود را اعلام می‌دارند.

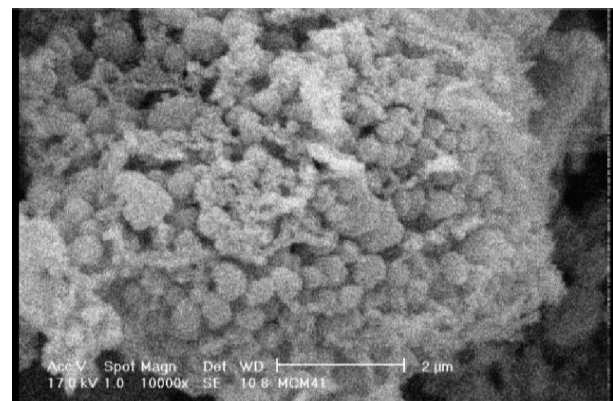
مراجع

1. D. An, Y. Guo, Y. Zhu, Z. Wang, A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas, *Chemical Engineering Journal*. 162 (2010) 509-514.
2. U. Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz, An improved method for production of silica from rice hull ash, *Bioresource Technology*. 85 (2002) 285-289.
3. M. Bhagiyalakshmi, L.J. Yun, R. Anuradha, H.T. Jang, Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting, *Journal of Hazardous Materials*. 175 (2010) 928-938.

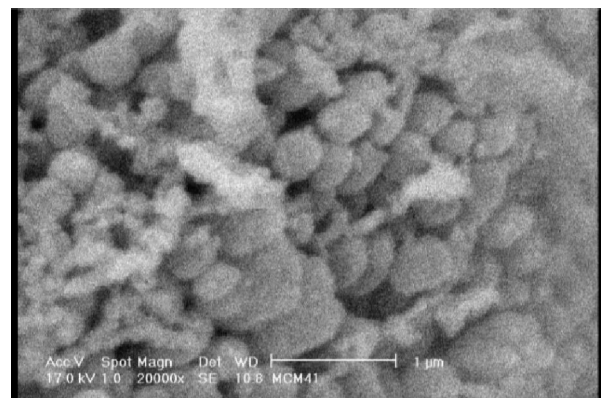


شکل ۵. نمودار جذب و واجذب گاز نیتروژن در نانو حفره سنتز شده MCM-41.

جهت بررسی شکل ظاهری ذرات نانو حفره سنتز شده از آنالیز SEM استفاده شده است که نتایج بدست آمده در شکل (۶) نشان داده شده است. این تصاویر که با بزرگ نمایی ۱۰ هزار برابر (تصویر الف) و ۲۰ هزار برابر (تصویر ب) تهیه شده است نشان دهنده تشکیل ذرات کروی و یا بیضوی شکل است که بر اساس مطالعات انجام شده با شکل ظاهری MCM-41 هم خوانی دارد [۱۹].



(الف)



(ب)

شکل ۶. تصاویر SEM از نانو حفره سنتز شده MCM-41 با بزرگ نمایی: الف) ۱۰۰۰۰ برابر ب) ۲۰۰۰۰ برابر.

- removal from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*. 147 (2007) 997-1005.
17. A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal*. 153 (2009) 70-79.
 18. A. Benhamou, M. Baudu, Z. Derriche, J.P. Basly, Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48, *Journal of Hazardous Materials*. 171 (2009) 1001-1008.
 19. M. Abdollahi-Alibeik, M. Pouriayevali, Nanosized MCM-41 supported protic ionic liquid as an efficient novel catalytic system for Friedlander synthesis of quinolines, *Catalysis Communications*. 22 (2012) 13-18.
 4. V.P. Della, I. Kühn, D. Hotza, Rice husk ash as an alternate source for active silica production, *Materials Letters*. 57 (2002) 818-821.
 5. S.R. Kamath, A. Proctor, Silica Gel from Rice Hull Ash: Preparation and Characterization, *Cereal Chemistry*, 75 (1998) 484-487.
 6. C.D. Preston, D.A. Pearman, T.D. Dines, *New Atlas of the British and Irish Flora*, Oxford University Press. (2002).
 7. A. Aristidou, M. Penttilä, Metabolic engineering applications to renewable resource utilization, *Current Opinion in Biotechnology*. 11 (2000) 187-198.
 8. M.F.M. Zain, M.N. Islam, F. Mahmud, M. Jamil, Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material, *Construction and Building Materials*. 25 (2011) 798-805.
 9. G.J.d.A.A. Soler-Illia, C.m. Sanchez, B.n.d. Lebeau, J.I. Patarin, Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures, *Chemical Reviews*. 102 (2002) 4093-4138.
 10. M. Hartmann, A. Vinu, R.R.W.-S.A.C.W.L.a.J.-S.C. Sang-Eon Park, Comparison of the mechanical stability of cubic and hexagonal mesoporous molecular sieves with different pore sizes, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier. (2003) 285-288.
 11. A. Chakraverty, P. Mishra, H.D. Banerjee, Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica, *Journal Of Materials Science*. 23 (1988) 21-24.
 12. H. Chen , F. Wang, C. Zhang, Y. Shi, G. Jin, S. Yuan, Preparation of nano-silica materials: The concept from wheat straw, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 356 (2010) 2781-2785.
 13. Y. Shinohara, N. Kohyama, Quantitative Analysis of Tridymite and Cristobalite Crystallized in Rice Husk Ash by Heating, *Industrial Health*. 42 (2004) 277-285.
 14. D. Pérez-Quintanilla, I.d. Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, 2-Mercaptothiazoline modified mesoporous silica for mercury removal from aqueous media, *Journal of Hazardous Materials*. 134 (2006) 245-256.
 15. A. Shahbazi, H. Younesi, A. Badiei, Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column, *Chemical Engineering Journal*. 168 (2011) 505-518.
 16. C.-K. Lee, S.-S. Liu, L.-C. Juang, C.-C. Wang, K.-S. Lin, M.-D. Lyu, Application of MCM-41 for dyes