

اثر زمان کریستالیزاسیون بر سنتز نانو زئولیت سودالایت از خاکستر پوسته برنج

زهرا قاسمی^۱، حبیب الله یونسی*^۱، حسین کاظمیان^{۲،۳}

^۱ دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، نور، مازندران

گروه پیل سوختی، دانشگاه کبائگان مالزی

^۲ پارک علم و فناوری دانشگاه تهران، مرکز رشد فناوری، گروه تحقیق و توسعه زئولیت

چکیده زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های کریستاله با کانال‌ها و حفرات پیچیده در اندازه ۰/۳ تا ۱ nm می‌باشند. در تحقیق حاضر پوسته برنج که یک پسماند کشاورزی است، به عنوان منبع سیلیکا برای سنتز نانو زئولیت سودالایت به کار رفت. پوسته برنج منبع مناسبی از سیلیکای بی‌شکل است که از خاکستر پوسته برنج به وسیله محلول قلیایی مناسب استخراج شد. پودر استخراج شده توسط دستگاه‌های فلورسانس اشعه ایکس و پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. نانو کریستال‌های سودالایت با دامنه اندازه کریستال ۳۰ تا ۶۰ nm از محلول سدیم آلومینوسیلیکات در دمای ۶۰°C، بدون کاربرد ماده طاق‌ساز سنتز گشت که فاکتوری کلیدی برای سنتز کریستال‌های زئولیت در اندازه نانومتر می‌باشد. خصوصیات فیزیکی کریستال‌های نانو سودالایت به وسیله پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گشت.

کلمات کلیدی سنتز، زئولیت، نانو سودالایت، خاکستر پوسته برنج.

Effect of Crystallization Time for Synthesis of Nanosized Sodalite Zeolite from Rice Husk Ash

Z. Ghasemi¹, H. Younesi*¹, H. Kazemian^{2,3}

¹Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources & Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran

²Fuel Cell Institute Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) 43600 UKM Bangi, Selangor Malaysia

³SPAG Zeolite R & D Group, Technology Incubation Center, Science and Technology Park of Tehran University, Tehran, Iran

Abstract Zeolites are a series of microporous crystals with intricate pores and channels in the size range from 0.3 to 1 nm and they have widely been used as catalysts, adsorbents, and ionexchangers. In the present study, rice husk, which is an agricultural waste, was used as silica source for nanozeolite sodalite synthesis. The effect of crystallization time on the final product properties was investigated. The obtained results showed that the crystallization time has significant effects on the structural properties of the synthesized sodalite nanozeolite. Sodalite nanocrystal with crystal sizes ranging from 30 to 60 nm have been synthesized at 60°C and aging of 5 h, without adding any organic additives. Synthesized zeolite was characterized by XRD and SEM.

Keywords Synthesis, Zeolite, Nanosodalite, Rice husk ash.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، نور، مازندران

تلفن: - - دورنگار: - پیام‌نگار: hunesi@yahoo.com

۱- مقدمه

از مطالعه حاضر، کاربرد پوسته برنج که یک پسماند کشاورزی است، به عنوان منبع سیلیکا برای سنتز نانوزئولیت سودالایت بدون کاربرد ماده طاق‌ساز می‌باشد که فاکتوری مهم برای سنتز نانوزئولیت‌ها است. ماده طاق‌ساز گرانتیتم بوده و غیر قابل بازیافت است و حذف این ماده ممکن است منجر به تجمع غیرقابل برگشت نانوکریستال‌ها به ذرات بزرگتر گردد [۱۰].

۲- نحوه انجام آزمایش

۲-۱- تهیه سیلیکا از خاکستر پوسته برنج

پوسته برنج طارم محلی (تهیه شده از کارخانه برنج کوبی) به منظور جدا شدن ذرات شن و گرد و غبار غربال شده و سپس با آب مقطر شستشو داده شد. پوسته‌های خشک شده به مدت ۶ ساعت در دمای 700°C قرار گرفتند. مقدار 10g خاکستر به‌دست آمده با هیدروکسید سدیم (Merck, Germany) دو مولار مخلوط شده و به مدت ۱۲ ساعت تقطیر برگشتی گردید. بعد از ۱۲ ساعت، محلول به دست آمده با اسید هیدروکلریدریک غلیظ رسوب داده شد. سپس مخلوط به دست آمده کاملاً با آب مقطر شستشو گردید و با کاغذ صافی واتمن فیلتر شد. ماده حاصله در دمای 120°C در طول شب خشک گردید.

۲-۲- تهیه نانو زئولیت سودالایت

در سنتز نانو زئولیت سودالایت^۱ ترکیب مولی $19\text{Na}_2\text{O}:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:4.0\text{SiO}_2:190\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد. مقدار سدیم هیدروکسید با توجه به ترکیب مولی، محاسبه شد و در آب مقطر حل گردید. سپس محلول حاصل به دو قسمت مساوی تقسیم شد و در قسمت اول سدیم-

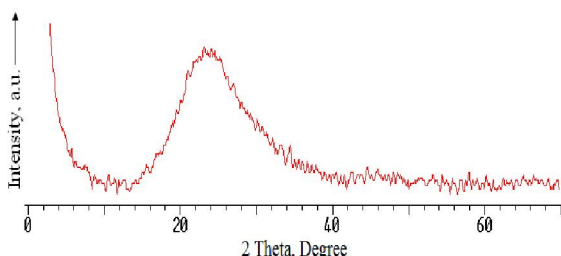
زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های کریستاله با کانال‌ها و حفرات پیچیده در اندازه 0.3 تا 1nm می‌باشند و به طور گسترده به عنوان کاتالیست، جاذب و جایگزین کننده یونی به کار می‌روند [۱، ۲]. کاربرد زئولیت‌ها در زمینه‌هایی مانند ساخت حسگرهای شیمیایی، فیلم‌ها و غشاهای کامپوزیتی زئولیت-پلیمر روز به روز توجه بیشتری را به خود جلب می‌کند [۳]. علاوه بر این زئولیت می‌تواند به عنوان شبکه‌ای که مولکول‌های فعال مهمان را در خود جای می‌دهد به کار رود و مواد ترکیبی نانوساختار را تولید نماید [۴].

امروزه تکنولوژی سبز یا فرآیندهای شیمیایی دوستدار محیط زیست به جهت تقاضای مصرف کنندگان و قوانین سخت محیط زیست محبوبیت بیشتری یافته است. پوسته برنج محصول جانبی و عمده در صنعت عمل‌آوری برنج است و مانند اکثر مواد زی توده شهری به عنوان منبعی برای تولید انرژی در نتیجه فرآیند سوزاندن شناخته شده است [۵، ۶]. سوزاندن پوسته برنج منجر به تشکیل خاکستر پوسته برنج با محتوای SiO_2 می‌گردد که از 85% تا 98% متغیر است [۷، ۸]. این سیلیکا که انتظار می‌رود منبع خوبی از پودرهای سیلیس خالص، کاربید سیلیسیم و نیتريد سیلیسیم باشد، می‌تواند از خاکستر پوسته برنج به وسیله محلول قلیایی مناسب استخراج شده و برای سنتز مواد با بنیان سیلیسیم مثل برخی از زئولیت‌ها به کار رود [۴].

سنتز زئولیت ZSM-5 با سیلیکای حاصل از خاکستر پوسته برنج مورد بررسی قرار گرفت که به عنوان منبع جایگزین سیلیکا معرفی شد [۹]. زئولیت ZSM-5 را با نسبت Si/Al متفاوت (40 و 80) به‌طور هیدروترمال با کاربرد سیلیکای مشتق شده از خاکستر پوسته برنج سنتز کردند و از آن برای تجزیه فتوکاتالیتیکی رنگ^۱ استفاده نمودند [۴]. هدف

آلومینات (Merck, 98%) و در قسمت دوم سیلیکای استخراج شده اضافه گردید. دو محلول به دست آمده شامل آلومینا و سیلیکا با هم مخلوط شدند و تحت شرایط سنتز قرار گرفتند. بلوری شدن در راکتوری پلی پروپیلنی در حمام روغن تحت دمای 60°C و شرایط زمانی مختلف (۱، ۲ و ۵ ساعت) صورت گرفت. محصول به دست آمده به وسیله سانتریفیوژ (Beckmann, America) با دور 17000rpm ، به مدت ۳۰ دقیقه جداسازی شد. پودرهای سانتریفیوژ شده با دستگاه اولتراسونیک (Retch GmbH, VR1, Germany) مجدداً در آب مقطر پراکنده شدند و سپس این ذرات مجدداً از محلول در حال تعادل، توسط سانتریفیوژ جمع آوری گردیدند. این کار چند بار تکرار شد pH سیستم به کمتر از ۹ رسید. پودرهای جمع آوری شده در آون با دمای 65°C خشک گردیدند [۱۱].

در تحقیق حاضر روش هیدروترمال برای سنتز نانوزئولیت به کار رفت. تکنیک سنتز هیدروترمال روش بنیادی



شکل ۱. الگوی XRD سیلیکای استخراج شده.

برای سنتز زئولیت‌ها می‌باشد. معمولاً سنتز هیدروترمال به واکنشهایی گفته می‌شود که تحت شرایط دمای بالا و فشار بالا (100°C و $>1\text{bar}$) در محلول‌های آبی و در سیستمی بسته اتفاق می‌افتد. امروزه، مفهوم سنتز هیدروترمال شامل دماهای بالاتر از دمای محیط و فشار بیشتر از 1bar نیز می‌گردد [۱۲]. به منظور سنتز کریستال‌های زئولیت در ابعاد نانومتر، سیستم اولیه باید حالت فوق اشباع بالایی داشته باشد، از آنجا که حالت فوق اشباع بالا تمایل به ایجاد نرخ هسته‌زایی بالا و تولید تعداد زیاد هسته دارد، بنابراین کوچکترین اندازه ذرات را تولید می‌نماید [۱۳]. در ژل‌های آلومینوسیلیکاته، حالت فوق اشباع به شدت تحت تأثیر pH محلول است که معمولاً با مصرف مقدار فراوان ماده طاق ساز آلی به دست می‌آید، هر چند هزینه ماده

از دستگاه فلورسانس اشعه ایکس^۳ (Philips, Spectrometer PW2404) برای تجزیه کمی و تعیین مقدار و درصد وزنی سیلیکای موجود در پودر استخراج شده از خاکستر پوسته برنج استفاده شد. به منظور حصول اطمینان از بی شکل بودن^۴ پودر سیلیکا و تشکیل فاز زئولیت سودالایت، پودرهای سنتز شده با آنالیز پراش اشعه ایکس^۵ (Philips, PW1800) مورد بررسی قرار گرفتند. میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ (Philips, XL30) به منظور بررسی مورفولوژی پودرها و تخمین اندازه ذرات استفاده شد.

۳-۲- تعیین مشخصات

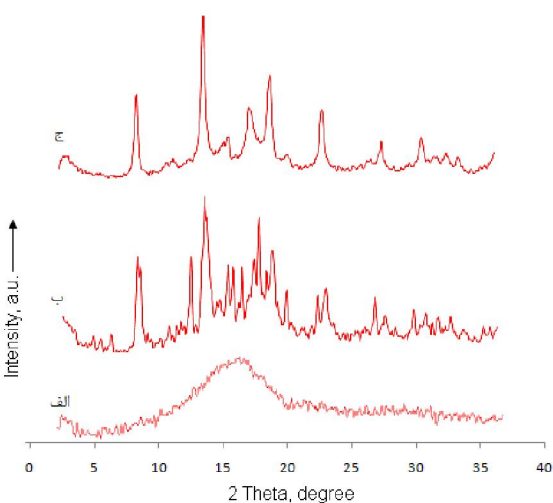
نتایج حاصل از آنالیز XRF سیلیکای استخراج شده نشان داد که درصد ترکیبات پودر به دست آمده شامل Fe_2O_3 ، CaO ۰/۰۴۷، K_2O ۰/۰۸۵، SiO_2 ۰/۱۲۱، Al_2O_3 ۸۷/۹۸۸،

۳- نتایج و بحث

۳. X-ray fluorescence, XRF
 ۴. Amorphous
 ۵. X-ray Diffraction, XRD
 ۶. Scanning Electron Microscopy, SEM

اگرچه فاز سودالایت در هر دو زمان ۲ و ۵ ساعت (شکل ۲-ب و ج) تشکیل شده است اما نمونه به دست آمده پس از ۲ ساعت، همراه با ناخالصی فازی بود که بعد از حرارت دادن برای ۵ ساعت محو گشت و کریستال‌های سودالایت در این مرحله به صورت خالص تشکیل یافتند. در نمونه ۲ ساعته، حضور فاز زئولیت ZSM-11 مشاهده شده است، اما شدت پیک مشخصه این نوع زئولیت که در موقعیت $2\theta = 7/934$ قرار دارد [۱۶] بسیار کم می‌باشد و فاز غالب در این نمونه، زئولیت نوع سودالایت است. موقعیت پیک‌های مشخصه زئولیت سودالایت در مقادیر $2\theta = 14/16$ ، $24/65$ ، $31/99$ قرار دارند [۱۶].

نتایج بررسی آنالیز XRD نانوپودر سنتز شده پس از گذشت ۵ ساعت در شکل ۲-ب مشاهده می‌شود و مقایسه آن با الگوی نمونه استاندارد، بیانگر آن است که در آزمایش فوق فاز زئولیتی سودالایت با خلوص بالا و بدون تداخل فازی سنتز گردیده است.



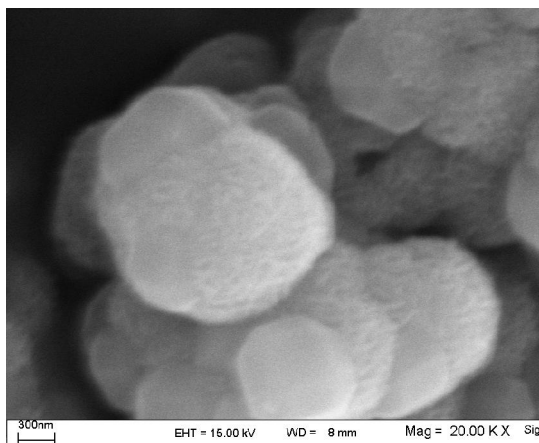
شکل ۲. الگوهای XRD سودالایت بعد از (الف) ۱، (ب) ۲ و (ج) ۵ ساعت عملیات کریستالیزاسیون.

طاق‌ساز آلی بسیار بالا است و بعد از کلسینه کردن زئولیت، تبدیل به گاز آلی سمی شده و وارد اتمسفر می‌گردد [۱۴]. محققان نشان داده‌اند که زمان بلوری شدن می‌تواند با افزایش غلظت NaOH و افزایش نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ کاهش یابد. عموماً حالت فوق اشباع بالا یکی از فاکتورهای کلیدی برای کاهش اندازه کریستال نهایی زئولیت است [۱۵]. در تحقیق حاضر حالت فوق اشباع، با بالا بودن غلظت NaOH و نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4/75$ در سیستم اولیه تأمین شده است.

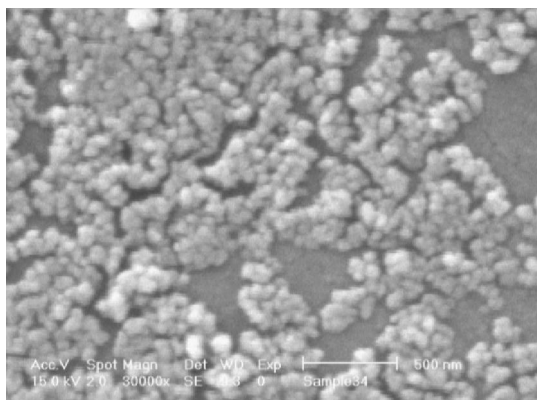
۳-۱- اثر زمان کریستالیزاسیون

زمان کریستالیزاسیون یکی از پارامترهای قابل توجه در سنتز زئولیت‌ها است. برای آزمودن اثر زمان، یک سری از آزمایشات به وسیله تغییر زمان کریستالیزاسیون (۱، ۲ و ۵ ساعت) روی ترکیب ثابت محلول سنتز انجام شد. تعیین مشخصات نمونه‌های به دست آمده نشان داد که شکل و خلوص فازی کریستال‌ها وابسته به زمان کریستالیزاسیون است. شکل ۲ الگوهای XRD محصولات نهایی تهیه شده در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. نمونه به دست آمده بعد از یک ساعت (شکل ۲-الف) کاملاً آمورف بوده است و با افزایش زمان، حضور فاز زئولیت مشاهده شد.

زمان برای سنتز زئولیت‌ها فاکتوری تأثیرگذار است. مدتی پس از رسیدن به دمای سنتز، واکنش‌دهنده‌های بی‌شکل که شامل سیلیسیم و آلومینیوم و کاتیون مورد نظر هستند، همچنان در حالت بی‌شکل باقی می‌مانند [۱۳] به همین خاطر پس از گذشت یک ساعت از زمان سنتز در این تحقیق، فاز کریستالی تشکیل نشده و محصول به دست آمده آمورف بود و پس از طی مدت زمان معین، بلورهای زئولیت نمایان شدند و به تدریج مواد بی‌شکل با بلورهای زئولیت جایگزین شدند.



(الف)



(ب)

شکل ۳. تصویر SEM نمونه سودالایت بعد از (الف) ۲ و (ب) ۵ ساعت کریستالیزاسیون.

فاز خالص سودالایت ۵ ساعت گزارش شد. لازم به ذکر است که مقاله حاضر اولین گزارش در مورد سنتز نانوزئولیت سودالایت بدون کاربرد ماده طاق‌ساز با استفاده از منبع سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج می‌باشد.

زئولیت‌ها از نظر ترمودینامیکی فاز نیمه‌پایدار هستند و در سنتز آنها توالی واکنش‌ها وجود دارد، به طوری که یک فاز نیمه پایدار اول ظاهر می‌شود و بعد به‌طور متوالی فازهای پایدارتر جایگزین یکدیگر می‌شوند [۱۲]. برای مثال، با زمان بلوری شدن طولانی، زئولیت A و X به ترتیب به زئولیت سودالایت و P تبدیل می‌شوند. حضور فاز زئولیت بعد از ۲ ساعت و خلوص فاز سودالایت بعد از ۵ ساعت در این تحقیق نیز مربوط به همین خصوصیت می‌باشد.

البته تشکیل زئولیت‌ها تنها بر اساس پارامترهای ترمودینامیک نبوده و عوامل دیگری مانند منبع سیلیکا نیز تأثیرگذار است. تشکیل زئولیت بسیار حساس به طبیعت مواد واکنش‌گر، مخصوصاً به منبع سیلیکا است. بنابراین تنوع زیادی از منابع سیلیکا، که در مساحت سطح ویژه، ناخالصی‌ها و قابلیت انحلال در مخلوط‌های قلیایی متفاوت می‌باشند تاکنون در سنتز زئولیت‌ها به کار رفته‌اند. منبع سیلیکا می‌تواند از جهات مختلف از جمله سینتیک رشد کریستال و خصوصیات محصول نهایی، بلوری شدن زئولیت را تحت تأثیر قرار دهد [۱۷، ۱۸]. همچنین استفاده از منابع مختلف سیلیکا روی شکل و مرفولوژی زئولیت اثر می‌گذارد [۱۹]. سنتز موفقیت‌آمیز فاز خالص زئولیت سودالایت در اندازه نانومتر در تحقیق حاضر نشان‌دهنده مناسب بودن منبع سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج در این مطالعه برای سنتز این نوع نانوزئولیت می‌باشد.

شکل ۳، تصویر SEM نمونه سنتز شده بعد از زمان ۲ و ۵ ساعت را نشان می‌دهد. این تصاویر اندازه و شکل ذرات را نشان می‌دهد، متوسط اندازه ذرات در شکل شماره ۳-ب، ۵۰nm می‌باشد که مربوط به نمونه تولید شده بعد از ۵ ساعت است.

Fan و همکاران [۲۰] زمان‌های مختلف برای سنتز نانوزئولیت سودالایت را با استفاده از منبع فیوم سیلیکا مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه نیز بهترین زمان برای سنتز

۴- نتیجه گیری

مراجع

1. D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, London, 1974.
2. R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982.
3. J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, *Microporous and Mesoporous Materials*. 38 (2000) 3-24.
4. M.M. Mohamed, F.I. Zidan, M. Thabet, *Microporous and Mesoporous Materials*. 108 (2008) 193-203.
5. D.H. Lataye, I.M. Mishra, I.D. Mall, *Journal of Hazardous Materials*. 154 (2008) 858-870.
6. V.S. Mane, I. Deo Mall, V. Chandra Srivastava, *Journal of Environmental Management*. 84 (2007) 390-400.
7. K.-S. Chou, J.-C. Tsai, C.-T. Lo, *Bioresour Technology*, 78 (2001) 217-219.
8. Z.M. El-Bahy, M.M. Mohamed, F.I. Zidan, M.S. Thabet, *Journal of Hazardous Materials*. 153 (2008) 364-371.
9. K. Kordatos, S. Gavela, A. Ntziouni, K.N. Pistiolas, A. Kyritsi, V. Kasselouri-Rigopoulou, *Microporous and Mesoporous Materials*. 115 (2008) 189-196.
10. H. Wang, Z. Wang, Y. Yan, *Chemical Community* (2000) 2333-2334.
11. S. Monique, B. Olivier, V. Valentin, (2003), pp. 4370-4377.
12. J. Yu, *Introduction to zeolite science and practice*. 168 (2007) 39-103.
13. E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, H.G.K.H.P.a.W.H. J. Weitkamp, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1994, pp. 3-21.
14. V.P. Valtchev, L. Tosheva, K.N. Bozhilov, Langmuir. 21 (2005) 10724-10729.
15. V.P. Valtchev, A.-C. Faust, J. Lézervant, *Microporous and Mesoporous Materials*. 68 (2004) 91-95.
16. M.M.J. Treacy, J. BHiggins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Fourth ed., *behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association*, 2001.
17. K.E. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, A.G. Dixon, R.W. Thompson, *Zeolites*. 13 645-653.
18. J.C. Jansen, E.M.F.P.A.J.a.J.C.J. H. van Bekkum, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2001, pp. 175-227.
19. R.M. Mohamed, H.M. Aly, M.F. El-Shahat, I.A. Ibrahim, *Microporous and Mesoporous Materials*. 79 (2005) 7-12.
20. W. Fan, K. Morozumi, R. Kimura, T. Yokoi, T. Okubo, Langmuir. 24 (2008) 6952-6958.

در تحقیق حاضر، نانوزئولیت سودالایت به روش هیدروترمال با استفاده از منبع سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج سنتز و اثر زمان کریستالیزاسیون بر خصوصیات محصول نهایی بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که زمان کریستالیزاسیون نقش بسیار مهمی پ در تشکیل فاز سودالایت دارد. خلوص و شکل نانوزئولیت وابسته به زمان کریستالیزاسیون می باشد. نانوکریستال های سودالایت با دامنه اندازه کریستال ۳۰ تا ۶۰nm، بدون استفاده از ماده طاق ساز پوسته برنج در دمای ۶۰°C، بدون استفاده از ماده طاق ساز سنتز شده است. سنتز موفقیت آمیز فاز خالص زئولیت سودالایت در اندازه نانومتر در تحقیق حاضر نشان دهنده مناسب بودن منبع سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج در این مطالعه برای سنتز این نوع نانوزئولیت می باشد. لازم به ذکر است که مقاله حاضر اولین گزارش در مورد سنتز نانوزئولیت سودالایت بدون کاربرد ماده طاق ساز با استفاده از منبع سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج می باشد.

تشکر و قدردانی

انجام تحقیق حاضر با استفاده از پشتیبانی مالی و علمی دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس و شرکت سامان پژوهان آریا گستر (SPAG) صورت گرفته است. نویسندگان این مقاله بر خود واجب می دانند که مراتب تشکر و قدردانی را از این دو نهاد به دلیل حمایت های مالی و علمی و همچنین جناب آقای مهندس فرشید فرهادی به خاطر کمک و راهنمایی های علمی ایشان در طول این تحقیق به عمل آورند.