

بررسی حذف فلوراید و کروم از محلول‌های آبی توسط نانوذرات سیلیس و SBA-15

سنتز شده از اندام گیاه ذرت

فائزه خان محمدی^۱، سید ناصر عزیزی^{۱*}، بی بی مرضیه رضوی زاده^۲

^۱دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

^۲مؤسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، گروه ایمنی و کنترل کیفیت مواد غذایی، مشهد، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۰/۳۰

تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۰/۲۹

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۹/۰۸

چکیده

سیلیس ترکیبی ارزشمند، با کارایی بسیار بالا در زمینه‌های مختلف می‌باشد. مطالعه حاضر با هدف بررسی مکان‌های تجمع سیلیس در گیاه ذرت و تهیه مزوحفره SBA-15 و استفاده از آن در حذف کروم و فلوراید محلول‌های آبی انجام گرفت. در ابتدا نانو سیلیس و سپس نانوذرات SBA-15 عامل‌دار شده سنتز شد. تأثیر عوامل pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون‌ها و زمان تماس بر حذف فلزات سنگین کروم و فلوراید نیز مورد آزمایش قرار گرفت. برای سنجش نمونه‌ها از روش رنگ‌سنجی با اسپکتروفوتومتر، در طول موج ۵۴۰ و ۵۷۰ نانومتر استفاده شد. مقدار سیلیس موجود در گیاه ذرت با استفاده از روش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) تعیین شد. نتایج حاصل نشان داد که بیشترین درصد سیلیس مربوط به برگ گیاه ذرت با ۹۳/۸ درصد بود. بررسی حاصل از تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) و تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) تشکیل ذرات سیلیس را با ساختمان آمورف و پیوندهای سیلوکسان (Si-O-Si) نشان دادند و نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نیز اندازه‌ای حدود ۸-۱۵ نانومتر را نشان داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز بیان‌گر سنتز موفقیت‌آمیز SBA-15 با تقارن شش ضلعی و کانال‌های منظم، حجم منفذ زیاد و قطر منافذ متوسط ۱۰ نانومتر بود. نتایج نشان داد که حداکثر زمان جذب برای کروم ۶۰ و فلوراید در ۸۰ دقیقه بود و مقدار جذب در هر واحد جاذب برای کروم ۵۳ درصد و در فلوراید ۴۱ درصد افزایش یافته بود. این تحقیق نشان داد که پسماند کشاورزی ذرت منبع مناسبی جهت تولید نانو ذرات سیلیس و SBA-15 است که می‌تواند به‌عنوان روشی ارزان و مفید در جهت حذف آلودگی آبی نیز مؤثر واقع شود.

کلمات کلیدی: نانو ذرات سیلیس، SBA-15، گیاه ذرت، کروم، فلوراید.

۱- مقدمه

حذف یون‌های فلزی از آب‌های آلوده و محلول‌های آبی، نیاز روزافزون جوامع بشری به مصرف آب و همچنین کاهش منابع آبی از مهم‌ترین مسائل امروزی است. در این راستا، حذف آلاینده‌های سمی نظیر یون‌های فلزات سنگین از فاضلاب‌ها و پساب‌ها به منظور دستیابی به منابع آبی بیشتر و حفاظت از محیط زیست بسیار مورد توجه واقع شده است [۱]. عنصر فلوراید در مقادیر کم یا زیاد می‌تواند برای انسان مفید یا مضر باشد؛ اما محدوده غلظت مفید آن برای سلامت انسان بسیار کوچک است. با توجه به غلظت و مدت زمان مصرف، فلوراید اثر مثبت بر دندان و پوسیدگی دارد [۱].

غلظت بالای فلوراید نیز می‌تواند سبب بیماری‌های مختلفی مثل: پوکی استخوان، ورم مفاصل، استخوان شکننده، سرطان، ناباروری، آسیب مغزی، آلزایمر و اختلال در تیروئید شود. کروم نیز از فلزات سنگین است که به دلیل عدم تجزیه‌پذیری و خاصیت تجمع‌پذیری و انتقال در زنجیره غذایی، مشکلات زیست محیطی فراوانی ایجاد کرده است. غلظت بالای کروم نیز می‌تواند سبب بروز مشکلات سرطانی و کم‌هوشی شود. بنابراین، حذف مقادیر مازاد این فلزات از منابع آب ضروری است [۲]. معمول‌ترین روش‌های حذف فلزات و یون‌های موجود در آب شامل فرآیندهای الکترودیالیز، ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس و تبادل یون می‌باشد [۳]. اینگونه فرآیندها به دلیل هزینه نسبتاً بالا، عدم حذف کامل و همچنین دفع مواد زائد ناشی از آن‌ها، دارای محدودیت‌های خاص خود می‌باشند؛ در حالی‌که روش جذب سطحی با مواد مزوحفره با توجه به مساحت سطح بالا و توانایی قابل توجه در تعویض یون کاربردهای بسیاری در این زمینه دارد [۴].

از آنجایی‌که سیلیس (SiO_2) به عنوان ماده اولیه بسیاری از ترکیبات از قبیل چسب‌ها، سرامیک، محصولات دارویی، مواد شوینده و الکترونیک است، بنابراین تولید این نانو ذرات بسیار قابل توجه می‌باشد [۵]. عنصر سیلیسیوم (Si) ماده بسیار مفیدی است که منافع بی‌شماری را برای محصولات گیاهی فراهم می‌کند. برای مثال، در گیاه ذرت افزایش در مقدار این عنصر باعث مقاوم‌تر شدن آن نسبت به حمله برگ‌خوار^۱ و شته^۲ (فیج) می‌شود. همچنین علاوه بر کاهش مؤثر تعرق باعث استفاده بهتر از آب می‌شود [۶]. خاک حاوی ۲۸ تا ۳۲ درصد عنصر سیلیسیوم می‌باشد. گیاهان می‌توانند آن را در فرم هیدراته ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) جذب کرده و در بافت خود ذخیره کنند. سیلیکا که مجموعه‌ای از واحدهای سیلیس می‌باشد، بسته به گونه‌های گیاهی می‌تواند در شکل‌ها و فرم‌های مختلف ایجاد شود. سیلیس به‌طور عمده در خانواده غلات (ذرت)، در قسمت‌هایی مانند برگ‌ها، دانه‌ها، میوه‌ها، ریشه و ساقه تجمع می‌یابد، که ممکن است در داخل سلول‌ها یا در دیواره سلول‌ها قرار گیرد [۱]. اجزای سیلیس در بافت گیاهان در طول چرخه عمر آن‌ها رسوب می‌کنند. در گیاهان چمنی، این پیکره‌ها ساختار مقاومتی ارائه می‌کنند [۷]. ترکیبات سیلیس ابزار مهمی در بازسازی بافت‌های فرسوده^۳ هستند، از این‌رو نقش اصلی آن‌ها حمایت از شواهد توزیع پوشش گیاهی گذشته است. علاوه بر این، آن‌ها در حفظ رسوبات از گرده و هاگ بسیار خوب عمل می‌کنند، لذا اهمیت فوق‌العاده‌ای در بازسازی بافت‌های فرسوده و محیط زیست گذشته دارند. گیاهان، از نوع یکسان، قادرند سیلیس را از راه‌های گوناگون در بافت‌های خود جذب کنند. سیلو^۴ و همکاران مشاهده کردند که گیاهان مختلف چمنی از جمله *Brachiaria decumbens cv.* *Panicum maximum cv. Mombaça*، *Basilisk* در محتوی سیلیس در قسمت‌های هوایی و خرنده گیاه با یکدیگر تفاوت دارند [۸]. این تفاوت در مورد نیشکر نیز مشاهده شده است [۸].

1. Frugiperda

2. Maidis

3. Paleoenvironmental

امروزه موارد مختلفی از سنتزهای سریع و غیر سمی مرتبط با شیمی سبز و کم هزینه از پسماندهای کشاورزی برای تهیه سیلیس مورد استفاده قرار گرفته است. مطالعات توسط چینگ های لو و همکاران در این زمینه انجام شده است [۹]. وان لی و همکاران وی نیز سیلیس را با استفاده از حرارت از پوسته برنج ویتنامی سنتز نمودند [۹]. تولید سیلیس با روش سل ژل بهترین روش برای تولید ذرات کاملاً کروی و با توزیع اندازه ذرات بسیار کم سیلیس می باشد که این کروی بودن و اندازه کوچک آن‌ها منجر به استفاده بهینه در صنایع مختلف از قبیل کامپوزیت‌های دندانپزشکی می شود [۱۰]. در این راستا/وکورونکو و همکاران به تهیه سیلیس از چوب ذرت به کمک قالب‌ساز آلی و به روش سل ژل پرداخته‌اند و ذراتی با اندازه میانگین ۵۵ نانومتر بدست آوردند [۱۰]. عزیزی و همکاران نیز در تهیه سیلیکا از قسمت‌های مختلف ساقه گیاه جارو استفاده کرده و به ذراتی با ابعاد ۳۰۰-۵۰ نانومتر دست یافتند [۱۱]. همچنین، بختیاری دوست و همکاران با استفاده از سدیم سیلیکات و روش سل ژل، سیلیکاژل را تهیه کردند [۱۲]. آنها دریافتند که تهیه سیلیکات به روش سل ژل بسیار مقرون به صرفه است. روش سل ژل توسط دیگر محققین نیز مورد ارزیابی قرار گرفته و به عنوان روشی مناسب جهت سنتز سیلیکا معرفی شده است [۱۳].

در اصطلاح آیوپاک، موادی با قطر حفره کمتر از ۱۰۰ نانومتر بعنوان مواد نانومتخلخل و با قطر بین ۲ تا ۵۰ نانومتر، مواد مزوحفره و حفره‌های بزرگتر از ۵۰ نانومتر تحت عنوان ماکروحفره طبقه‌بندی می‌شوند. مواد متخلخل با مساحت سطح بالا به عنوان جاذب، کاتالیست و پایه‌های کاتالیستی استفاده می‌شوند [۱۴ و ۱۵]. در این میان، MCM-41 اولین جامد مزوحفره دارای ساختار منظم است. امروزه استفاده از جاذب‌های متخلخل با مساحت سطح زیاد، مثل مزوحفره SBA-15 در حذف آلاینده‌ها رشد چشم‌گیری داشته است و ظرفیت جذب بسیار خوب جاذب که باعث استفاده از مقدار کم جاذب می‌شود می‌تواند صرفه اقتصادی استفاده از این جاذب را توجیه نماید [۱۵]. SBA-15 ترکیبی با آرایش شش ضلعی بسیار منظم با اندازه حفرات بسیار مناسب جهت به دام انداختن انواع ملکول‌های زیستی مانند آنزیم‌ها، یون‌ها و ... است [۴].

در این پژوهش مقدار سیلیس موجود در قسمت‌های مختلف گیاه ذرت شامل ساقه، برگ و چوب ذرت تعیین و مقایسه شد. در این کار برای اولین بار به علت محتوی بالای سیلیس برگ گیاه ذرت از این ضایعات به عنوان منبع سیلیس جهت سنتز نانوجاذب SBA-15 به روش سل ژل بدون قالب ساز آلی استفاده شد و اثر آن به عنوان ماده جاذب یون‌های فلزی سنگین مانند فلوراید و کروم مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، آنالیز کیفی نانو سیلیس و مزوحفره سنتز شده با تکنیک‌های مختلف از جمله XRF, XRD, FT-IR, SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت.

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد

کلیه محلول‌ها و مواد مورد استفاده در آزمایشات از جمله اسید هیدروکلریک (HCl)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اسید فسفریک (H_3PO_4)، سورفاکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) و محلول‌های استاندارد کروم و فلئور از شرکت Merck و سورفاکتانت غیر یونی p123 (EO20PO70EO20) از Aldrich خریداری شد. برای آزمون‌ها آب دیونیزه مورد استفاده قرار گرفت. گیاه ذرت (برگ، ساقه، چوب) از مزارع اطراف شهر مشهد تهیه گردید.

۲-۲-روش‌ها

۲-۲-۱-استخراج سیلیس

برای استخراج سیلیس ابتدا، ساقه و برگ و چوب گیاه ذرت جمع‌آوری شده به تفکیک با آب شستشو داده شدند تا خاک و آلودگی‌های چسبیده به آن‌ها از بین برود. سپس ساقه، برگ و چوب در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و به‌طور جداگانه در هوای آزاد سوزانده شدند تا تبدیل به خاکستر گردند. به منظور حذف مزاحمت‌ها و دستیابی به سیلیس خالص، خاکسترهای هر قسمت از گیاه، به‌طور جداگانه در محلول HCl ۱ مولار به مدت ۴ ساعت خوابانیده شد، سپس محلول اسیدی صاف گردید، و با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد تا خنثی گردد. پس از اسید شویی، خاکستر هر یک از سه قسمت ساقه، برگ و چوب ذرت به‌طور جداگانه در آون ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شب خشک شد و به مدت ۲۴ ساعت درون کوره به دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا تمام مواد آلی موجود در خاکستر ساقه، برگ و چوب گیاه ذرت از بین برود. در ادامه، ۱۰ گرم از هر یک از خاکسترهای حاصل با ۶۰ میلی‌لیتر NaOH ۱ مولار حرارت داده شد و سپس مخلوط بدست آمده صاف گردید. پسمانده با ۶۰ میلی‌لیتر آب مقطر مجدداً حرارت داده شد و مخلوط حاصل صاف شد و مایع زیر صافی حاصل از دو مرحله قبل به یکدیگر اضافه گردید. بعد از خنک شدن مایع حاصل، اسیدیته محلول با HCl ۱ مولار به کمک pH متر (Adwa, AD8000, Romania) به pH خنثی رسانده شد تا ژل تشکیل شود. پس از تشکیل ژل، یک شبانه روز فرصت داده تا تعادل تشکیل ژل کامل گردد. سپس ژل بدست آمده صاف و با آب مقطر شستشو داده شد و در آون ۸۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. سیلیس بدست آمده در هاون چینی به پودر تبدیل شد و برای آنالیزها آماده گردید (شکل ۲). برای بررسی اثر شستشوی سیلیس نهایی بعد از استخراج نیز، سیلیس حاصل از مرحله قبل دوباره با آب مقطر شستشو داده شد و توسط سانتریفیوژ (Hettich, EBA 20, Germany) جدا گردید.



شکل ۱- سنتز سیلیس از گیاه ذرت

۲-۲-۲- سنتز نانوذرات SBA-15

SBA-15 با استفاده از پودر سیلیس استخراج شده از خاکستر ذرت به صورت هیدروترمال سنتز شد [۱۶]. برای این منظور، ۳ گرم کوپلیمر p123 در محلول اسیدی (۳/۶۱ گرم H_3PO_4 در ۵۵ میلی لیتر آب مقطر) تحت همزنی در حمام روغن در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد حل شد تا محلول شفاف بدست آید. محلول قلیایی سدیم سیلیکات به سرعت به این مخلوط اضافه شد. H_3PO_4 (۱/۸۴ گرم) در ۵ میلی لیتر آب حل شد و به محلول فوق اضافه شد و تا رسیدن حجم محلول به ۸۰ میلی لیتر آب اضافه شد و به مدت ۲ دقیقه محلول به هم زده شد. مخلوط به بطری پلی پروپیلنی منتقل شده و در همان دمای ۴۰ درجه در حمام روغن تحت همزنی گرم شد. پس از ۴۸ ساعت، محصولات از کاغذ صافی (MACHERY-NAGEL, MN 615, Germany) عبور داده شدند، با آب مقطر شسته و در آن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. سپس نمونه به مدت ۷ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد در داخل کوره کلسینه شد تا الگوی آن حذف شود. نانوذرات سنتز شده SBA-15 به صورت پودر بدست آمده و برای کاربردهای بعدی در دمای محیط و به دور از رطوبت در ظروف شیشه ای تیره ذخیره شدند.

۲-۲-۳- اصلاح سطح SBA-15

در ابتدا ۰/۱ گرم از جاذب SBA-15 سنتز شده و ۲۵ میلی لیتر از سدیم بی‌کربنات ($NaHCO_3$) ۰/۰۱۶ مولار را به بالن منتقل کرده و به مدت ۲۴ ساعت در حمام روغن رفلاکس شد. سپس محلول $NaHCO_3$ اضافی را جدا کرده و ۳ میلی لیتر سورفاکتانت

کاتیونی CTAB با غلظت ۲۰ گرم یا 2×10^4 میلی‌گرم در لیتر افزوده و ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد رفلاکس شد. در نهایت محتویات بالن به بشر انتقال داده شد و در آون ۵۰ درجه قرار داده شد تا خشک شود [۱۷].

۴-۲-۲- آماده سازی محلول های یونی

از حل کردن $3/73$ گرم پتاسیم دی کرومات (K_2CrO_4) در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه محلول ۱ گرم در لیتر کروم ۶ ظرفیتی تهیه شد و برای تهیه محلول کروم با غلظت‌های متفاوت ($0/5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) استفاده شد. به طریق مشابه غلظت‌های مختلف $0/5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ میلی‌گرم در لیتر از محلول $2/21$ گرم سدیم فلوراید (NaF) در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه تهیه شد.

برای اندازه گیری غلظت اولیه کروم و فلوراید و غلظت کروم و فلوراید پس از جذب با جاذب، ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه در یک سل و در سل دیگر ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه و معرف مورد نظر اضافه گردید و پس از گذشت ۲ دقیقه برای تکمیل واکنش، نمونه و مخلوط نمونه و معرف با اسپکتروفتومتر (HACH LANGE, DR 5000, Germany) در طول موج ۵۴۰ و ۵۷۰ نانومتر، مقدار جذب خوانده شد و ظرفیت جذب از رابطه (۱) بدست آمد:

$$Q = (C_0 - C_T) V/M \quad (1)$$

در رابطه ۱، Q مقدار جذب، C_0 غلظت اولیه یون در محلول، C_T غلظت تعادلی یون، V حجم نمونه، و M جرم جاذب می باشد.

۳-۲- بررسی اثر نانو ذرات SBA-15 بر جذب کروم و فلوراید

۳-۲-۱- اثر pH

به منظور بررسی اثر pH ابتدا با استفاده از محلول‌های استاندارد کروم و فلوراید، محلول‌هایی با غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و pH آن‌ها بوسیله محلول‌های سود و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار در ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۸ تنظیم شد. ۱۰ میلی‌لیتر از هر محلول به همراه ۰/۰۱ گرم از جاذب درون ظرف قرار داده شد. هر یک از محلول‌ها به مدت ۸۰ دقیقه با همزن مکانیکی با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه و در دمای محیط همزده شد. سپس نمونه‌ها با سرعت ۷۰۰۰ دور سانتی‌فیوژ شده و غلظت محلول بالایی اندازه‌گیری شد.

۳-۲-۲- اثر زمان تماس جاذب و جذب شونده

بدین منظور همانند مرحله قبل ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های کروم و فلوراید با غلظت ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر در pH بهینه آماده گردید و طی زمان‌های مختلف ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۲۰ دقیقه در تماس با جاذب قرار گرفتند. سپس محلول‌ها سانتی‌فیوژ شده و بررسی شدند.

۳-۳-۲ اثر غلظت جاذب بر میزان جذب

برای بررسی اثر غلظت جاذب بر میزان جذب، محلول‌های ۱۰ میلی‌لیتری از فلوراید و کروم در pH ثابت در حضور مقادیر مختلف ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲ گرم از جاذب در مدت زمان بهینه همزده شد و توسط دستگاه جذب مورد مطالعه قرار گرفت. کلیه آزمایشات برای اطمینان از صحت نتایج، ۲ بار تکرار شد و میانگین آن گزارش گردید.

۳-۳-۱ آنالیز کمی XRF

برای تعیین میزان سیلیس بخش‌های مختلف ساقه، برگ و چوب گیاه ذرت از آنالیز XRF (Philips, PW1404, Netherland) کمک گرفته شد. نتایج این آنالیز در جدول ۱ بیان شده است. بر اساس داده‌های به‌دست آمده بیشترین مقدار از بین اکسیدهای موجود در گیاه، مربوط به سیلیس (SiO_2) موجود در برگ گیاه با ۹۳/۷۵ درصد در مقایسه با ۸۳/۳۰٪ در ساقه و ۲۱/۱٪ در چوب گیاه ذرت می‌باشد. این نتایج در مقایسه با نتایج گزارش حاصل از محققین گذشته که بیشترین درصد آن را در حدود ۸۰٪ [۱۱] گزارش کرده‌اند، بسیار قابل توجه می‌باشد. شایان ذکر است که سیلوا و همکاران نیز به تفاوت مقدار سیلیس در قسمت‌های هوایی و خزنه گیاهان چمنی اشاره کرده بودند، و همچنین با توجه به این که در این مطالعه بر روی گیاه ذرت مشاهده شد که درصد بالای سیلیس در برگ گیاه موجود بود، در ادامه سنتز سیلیس خالص از برگ گیاه انجام شد. قابل توجه است که به ازای هر ۴۰ گرم خاکستر حاصل از سوزاندن برگ گیاه در کوره (دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد)، ۲۰ گرم خاکستر سفید حاصل شد و از این مقدار ۸ گرم سیلیس خالص به روش سل ژل سنتز شد. بنابراین راندمان میزان سیلیس خالص تهیه شده ۲۰ درصد بدست آمد [۱۸].

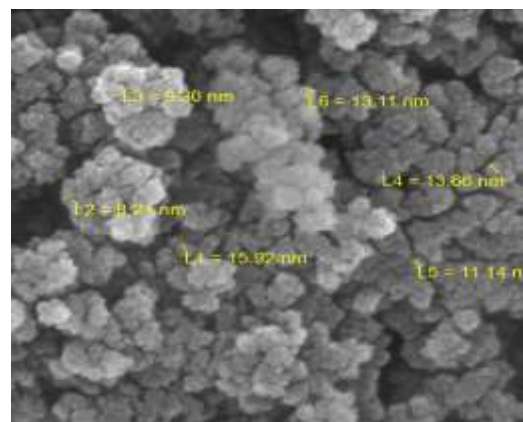
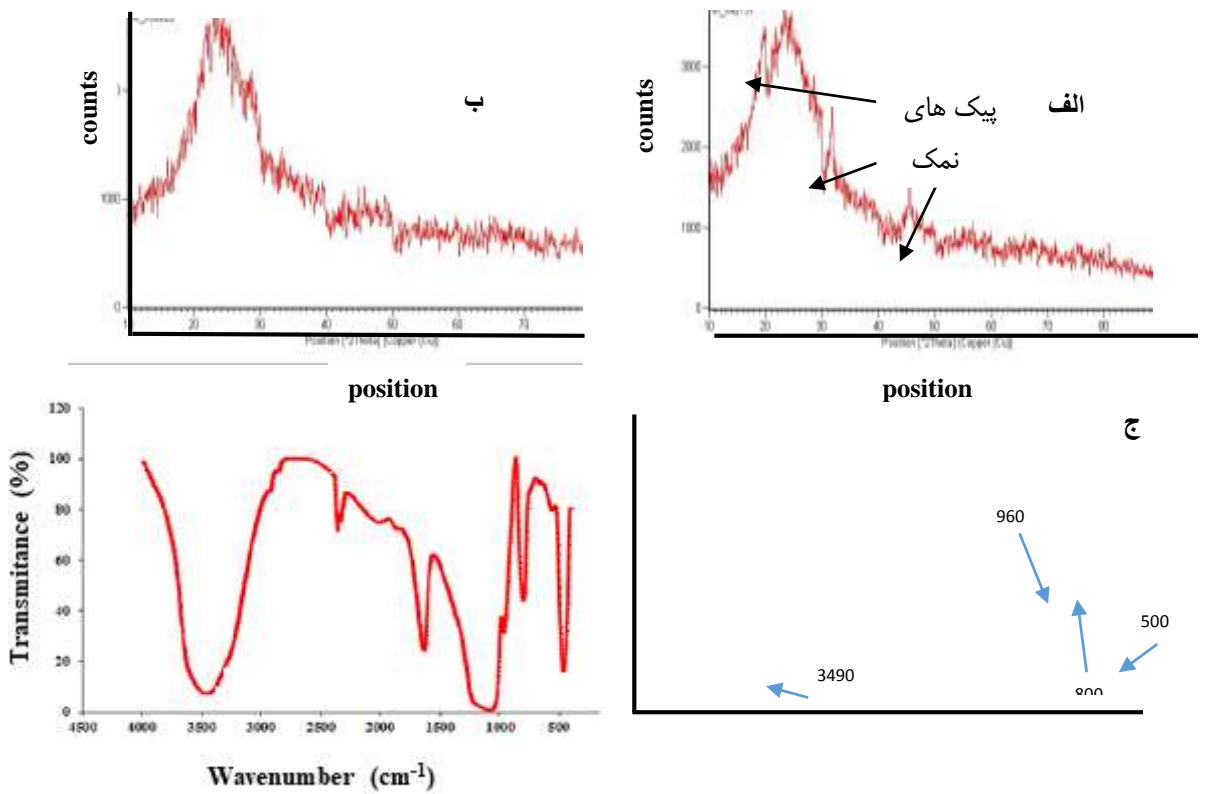
جدول ۱- درصد وزنی اکسیدهای موجود در خاکستر ساقه، برگ و چوب ذرت.

اندام	LOI	SO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
ساقه	۰/۷۴	۰/۱۶	۱/۴۷	۲/۹۲	۱/۹۴	۰/۰۹	۰/۱۹	۳/۲۰	۲/۶۵	۰/۸۸	۲/۲۲	۸۳/۳۰
برگ	۰/۱۷	۱/۱۰	۰/۷۵	۰/۲۴	۰/۶۰	۰/۰۴	۰/۱۰	۱/۶۳	۱/۸۷	۰/۱۸	۰/۸۳	۹۳/۷۵
چوب	۲/۰۶	۰/۶	۵/۱۹۱	۱/۱۳۸	۱/۳۱۵	۱/۲۳	۱/۵۹۱	۱/۱۸۴	۱/۱۵۵	۲/۴۳۵	۰/۹۵۳	۲/۰۹۷
	۰			۹	۴	۰	۰	۳	۲			۱

۳-۳-۲ آنالیز کیفی سیلیس استخراج شده از خاکستر برگ

الگوی XRD (Unisantis, XMD300, Japan) از سیلیس استخراج شده از خاکستر برگ در شکل ۲-الف نشان داده شده است. برای این نمونه یک پیک پهن در ناحیه $2\theta = 22^\circ$ مشاهده شد که نشان‌دهنده آمورف و بی‌شکل بودن سیلیکای تهیه شده بود که این امر برای سنتز زئولیت‌ها و مواد مزومتخلخل اهمیت ویژه‌ای دارد، به این دلیل که سیلیس آمورف قابلیت انحلال در سود را

دارا است. لذا با توجه به الگوی به‌دست آمده نتیجه گرفته شد که می‌توان از سیلیس تهیه شده در سنتز مزوحفره‌ها و ژئولیت‌ها استفاده نمود. با توجه به این‌که در هنگام سنتز، از اسید و سود استفاده می‌شود، در نتیجه باقی مانده‌ی آن در نمونه می‌تواند تولید نمک کند و در پیک XRD به‌صورت پیک اضافه و نویز که در شکل ۲-الف با سه فلش نشان داده شده است، ایجاد می‌شود. از این رو شستشوی مجدد ژل تهیه شده با آب مقطر، و خشک کردن آن در آون ۸۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند در از بین رفتن این پیک‌های اضافه و تهیه سیلیس خالص‌تر کمک نماید. الگوی XRD حاصل از سیلیس شسته شده نهایی حاصل از خاکستر برگ نیز در شکل ۲-ب نشان داده شده است.



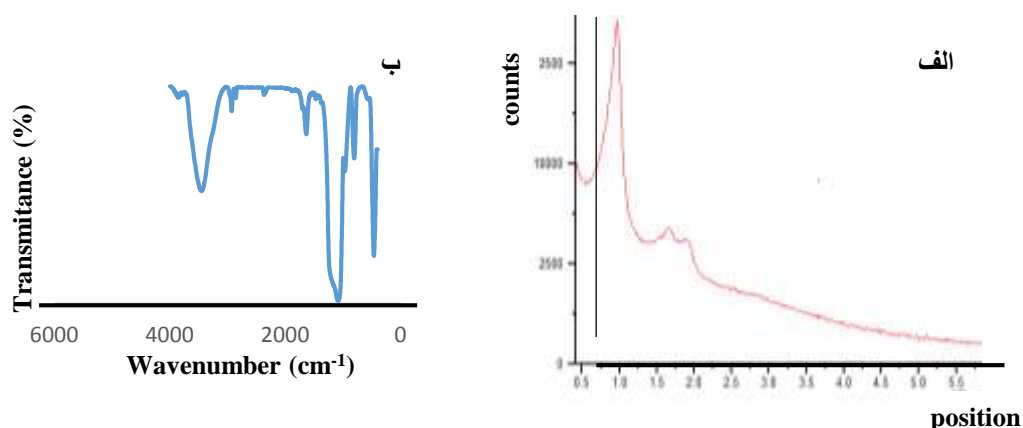
شکل ۲- آنالیز طیفی سیلیس سنتز شده. الف-طیف XRD سیلیس سنتز شده از خاکستر برگ ذرت. ب-طیف XRD نانو سیلیس سنتز شده خاکستر برگ ذرت بعد از شستشوی ثانویه. ج-طیف FT-IR سیلیس سنتز شده از خاکستر برگ ذرت. د- تصویر SEM نانو ذرات سیلیس با مقیاس ۱۰۰ نانومتر.

با استفاده از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Vector, Bruker 22, Germany) گروه‌های مهم شیمیایی موجود در سیلیس استخراج شده از برگ ذرت در طیف FT-IR تعیین گردید که در شکل ۲-ج نشان داده شده است. نوارهای باریک در محدوده 500 cm^{-1} و 800 cm^{-1} به مدهای مختلف نوسانی Si-O یا O-Si-O موجود در شبکه سیلیس مربوط می‌شود. باند موجود در محدوده 960 cm^{-1} مربوط به نوسانات کششی گروه‌های سیلانول^۴ می‌باشد. پیک‌های غالب در منطقه cm^{-1} 1000 تا 1300 cm^{-1} ناشی از پیوندهای سیلوکسان^۵ (Si-O-Si) می‌باشند. پیک موجود در 3440 cm^{-1} تا 3490 cm^{-1} نیز به علت ارتعاش‌های کششی پیوند O-H حاصل از گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد [۱].

برای نشان دادن اندازه، شکل و توزیع اندازه ذرات سیلیس سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (MIRA3TESCAN, XMU, Czechia) استفاده شد. شکل ۲-د تصاویر SEM بدست آمده از نمونه نانوذرات سیلیس را با مقیاس 100 نانومتر نشان می‌دهد. نمونه شامل مخلوطی از ذرات کروی شکل و یکنواخت و یکدست بود که قطر متوسط این ذرات 15 - 8 نانومتر تعیین شد. این اندازه در مقایسه با نتایج گزارش شده توسط دیگر محققین که به میانگین اندازه ذرات 55 نانومتر دست یافتند، بسیار کوچک‌تر و قابل ملاحظه می‌باشد [۱۰].

۳-۴- آنالیز کیفی SBA-15

الگوی XRD از SBA-15 در شکل ۳-الف نشان داده شده است. وجود یک قله قابل توجه در رابطه با اندیس میلر و پراش از صفحه (100) و در $\theta = 1^\circ$ نشان‌دهنده شکل‌گیری ساختار مرتب شش ضلعی SBA-15 است و با الگوی گزارش شده از SBA-15 مطابقت دارد [۱۹]. عددی که روی پیک نوشته شده نشان دهنده شاخص میلر مرتبط با آن است. قله‌های کوچکتر در زاویه‌های پراش بالاتر صفحات (110) و (200) نیز نشان دهنده ترتیب ساختاری SBA-15 هستند.



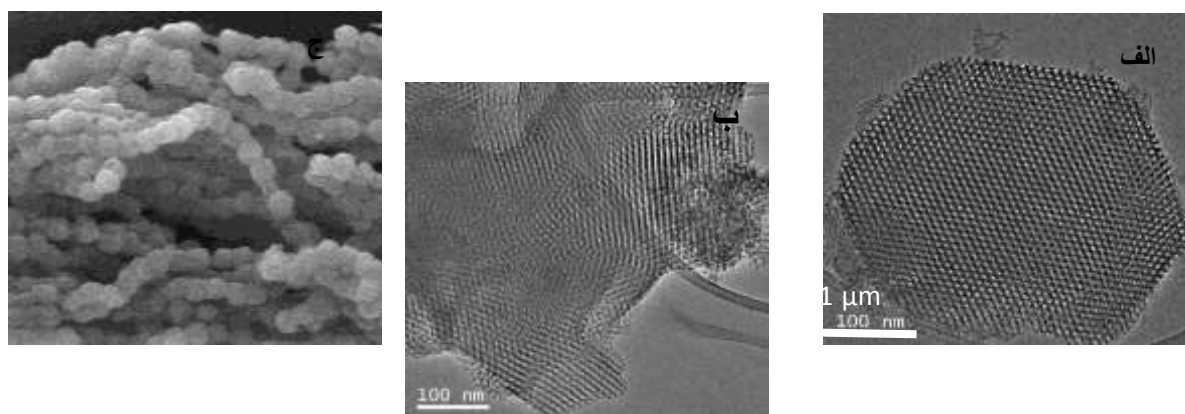
شکل ۳- آنالیز طیفی SBA-15 سنتز شده. الف-طیف XRD مزوحفره SBA-15 سنتز شده از سیلیس برگ ذرت. ب- طیف FT-IR مزوحفره SBA-15.

4. Silanol

5. Siloxane

طیف FT-IR مربوط به SBA-15 سنتز شده در شکل ۳-ب در محدوده $500-4000 \text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است. در طیف مادون قرمز این ترکیب، ذرات سیلیس مزوپور یک نوار جذب قوی و گسترده در 773 cm^{-1} نشان می‌دهند که مربوط به ارتعاشات کششی Si-C است. حالت ارتعاشی متقارن شامل دو جز اصلی است، یعنی حرکت در اتم اکسیژن دو اتمی مجاور اتم سیلیکون مرکزی و حرکت فاز خارج دو اتم اکسیژن با توجه به اتم‌های مرکزی [۲۰]. دو باند جذب در 1235 cm^{-1} و 1039 cm^{-1} به ترتیب به کشش نوری عرضی و طول نوری Si-O-Si مربوط می‌شوند. یک باند جذب قوی و گسترده به ارتعاشات کششی نامتقارن در منطقه $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ نسبت داده می‌شود [۲۱]. در باندهای 1138 و 1183 ، وقتی جفت نوارهای نوری غیر متقارن، طولی و عرضی با هم تداخل داشته باشند [۲۲]، یک باند جذب بزرگ در ناحیه $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ ایجاد می‌کنند. پیک 3417 cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل و ارتعاشات کششی گروه سیلانول است [۲۳]. باند جذبی در 960 cm^{-1} به همپوشانی حالت‌های ارتعاش SiO_2 واکنش نشان نمی‌دهد و ارتعاشات کششی سیلانول نسبت داده می‌شود [۲۴]. نوار جذب در 550 cm^{-1} نشانگر تشکیل دیواره حفره SBA-15 است [۲۵].

برای نشان دادن اندازه، شکل و توزیع نانوذرات سیلیس مزوپور، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۴-الف میکروگراف SEM بدست آمده را نشان می‌دهد. طبق تصویر نمونه از شش ضلعی‌های کوچک ایزوله با کانال‌های بلند در حدود $350-400$ نانومتر تشکیل شده است. مشاهده کانال‌ها در تصویر TEM شکل ۴-ب امکان‌پذیر است. همچنین، شکل ۴-ج تصویر TEM از SBA-15 را به وضوح نشان می‌دهد و منافذ را می‌توان در تصویر با کنتراست روشن و تاریک مشاهده کرد. روشن که منافذ را با مناطق تاریک مشخص می‌کند و باعث ایجاد دیواره‌های منافذ سیلیس مزوپور می‌شود. همچنین تصویر شش ضلعی بسیار منظم SBA-15 نیز در این شکل به خوبی نمایان است [۲۶].



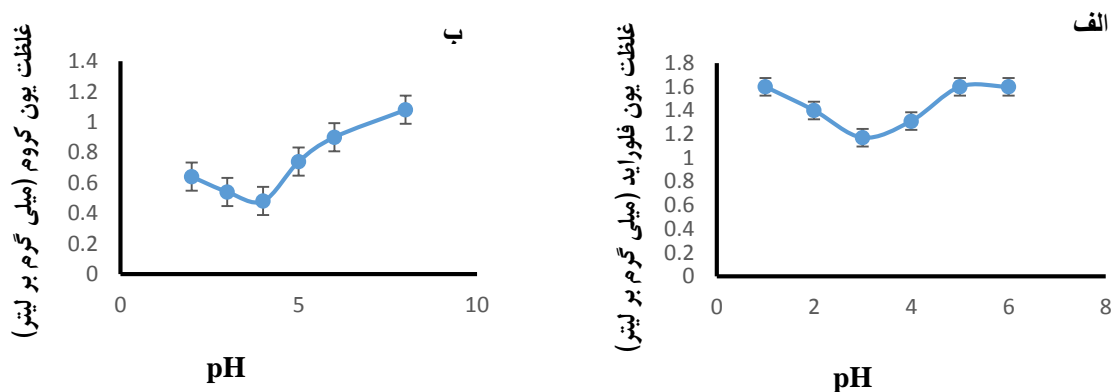
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی موزخرفه سنتز شده (SBA-15) توسط (الف) الکترونی روبشی و مشاهده ذرات، (ب) الکترونی عبوری و مشاهده کانال‌ها (ج) الکترونی عبوری و مشاهده حفرات

۳-۵-اندازه گیری یون ها

۳-۵-۱- بررسی اثر pH برای جذب یون فلوراید و کروم بر سطح نانو جاذب اصلاح شده SBA-15

اثر مقدار pH در جذب کروم، در محدوده ۲ تا ۸ مورد بررسی قرار گرفت. برای یون کروم شش ظرفیتی از جاذب بدون اصلاح سطح استفاده شد. نتایج نشان داد در اسیدیته ۴ بیشترین جذب کروم بر نانوجاذب رخ می‌دهد (شکل ۵-الف). در محیط‌هایی با اسیدیته بالا به علت حضور زیاد یون‌های پروتون در محیط امکان جذب کروم بر سطح نانو جاذب کم می‌شود. در محیط‌های با شدت قلیایی بیشتر نیز وجود بالای یون هیدروکسید و اشغال فضاهای جاذب، غلظت یون کروم افزایش یافته و جذب کاهش می‌یابد [۲].

به طریق مشابه برای تعیین اثر pH در جذب فلوراید، مطالعه در محدوده pH بین ۱ تا ۶ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود، بیشترین اثر جذب در اسیدیته ۳ دیده می‌شود. در مقادیر خیلی اسیدی با توجه به پروتونه شدن سطح جاذب و با توجه به مثبت بودن سطح جاذب اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی، سبب دفع جاذب از یون فلوراید می‌گردد. در مقادیر pH قلیایی به علت وجود یون‌های منفی هیدروکسید در محیط، امکان جذب یون منفی فلوراید وجود ندارد و بنابراین سبب کاهش جذب فلوراید شده و به دنبال آن مقدار یون در محیط افزایش می‌یابد [۲۷].



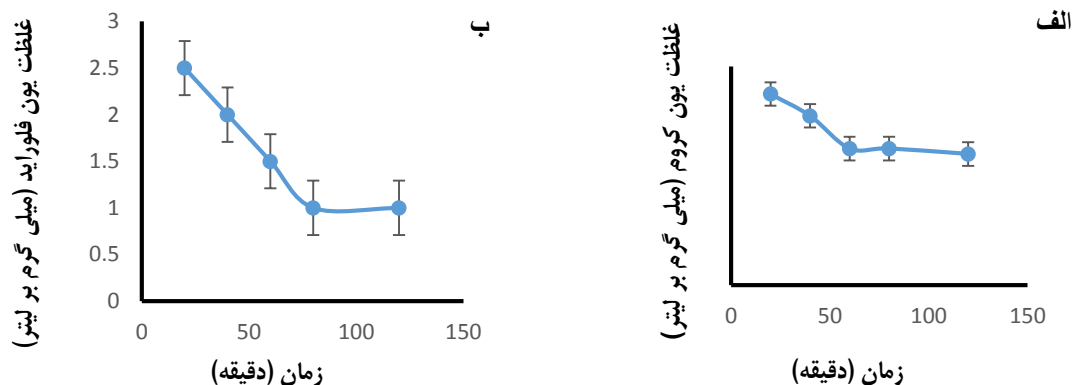
شکل ۵- تغییرات جذب در pH های مختلف الف) یون کروم بر سطح نانو جاذب SBA-15، ب) یون فلوراید بر سطح نانو جاذب اصلاح شده SBA-15.

۳-۵-۲- بررسی زمان واکنش جاذب با یون‌های کروم و فلورید

با توجه به نمودارهای شکل ۶-الف کاهش غلظت یون کروم در محیط تا زمان ۶۰ دقیقه و ثابت شدن بعد از آن می‌توان اظهار داشت که در ابتدا جذب یون‌های کروم بر روی سطح مزوحفره به سرعت رخ می‌دهد و بعد از زمان ۶۰ دقیقه سطوح مورد نظر اشغال شده و امکان جذب بیشتر یون کروم در جاذب موجود نیست و به زمان تعادلی می‌رسد.

در شکل ۶-ب نیز غلظت فلوراید در محیط تا زمان ۸۰ دقیقه به سرعت در حال کم شدن است که حاکی از برهم کنش فیزیکی بین سطوح مثبت نانو جاذب اصلاح شده و یون‌های منفی فلوراید می‌باشد. بعد از زمان تعادلی ۸۰ دقیقه ثابت می‌ماند و کاهش

نیز رخ نمی‌دهد که البته این خود نشانگر عدم واجذب از سطح جاذب می‌باشد و نکته بسیار تأمل برانگیزی در مقایسه با سایر جاذب‌ها می‌باشد [۲۸].

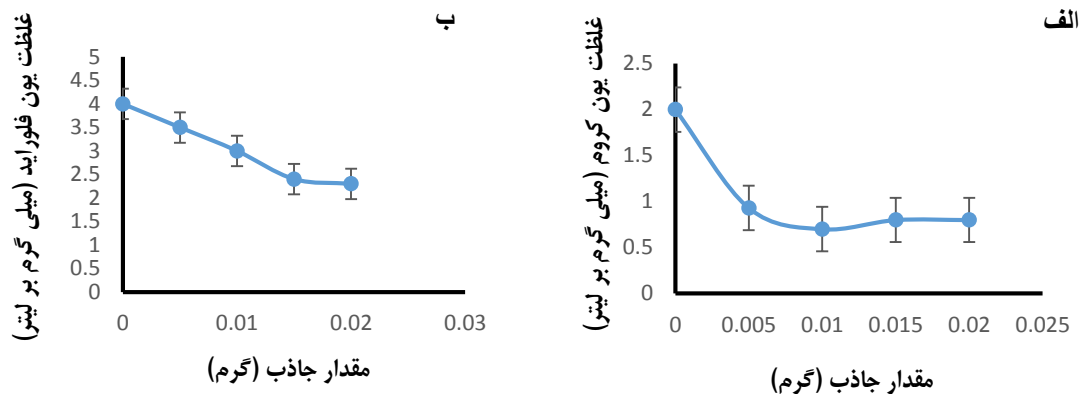


شکل ۶- نمودار بررسی تعیین زمان بهینه جهت جذب الف) یون کروم بر سطح نانو جاذب SBA-15. ب) یون فلوراید بر سطح نانو جاذب اصلاح شده SBA-15.

۳-۵-۳- بررسی غلظت بهینه جاذب

یکی از مهم‌ترین خصوصیات جاذب ظرفیت جذب بالای آن نسبت به آنالیت می‌باشد، علاوه بر آن پایداری و بی اثر بودن جاذب از نظر شیمیایی نیز بسیار حائز اهمیت است. شکل ۷-الف تأثیر مقادیر مختلف جاذب را در جذب یون کروم نشان می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب از ۰ تا ۰/۰۱ گرم، غلظت یون کروم در محیط با توجه به جذب شدن به سطح جاذب، کاهش می‌یابد و سطح قابل دسترس برای یون زیاد می‌شود و بعد از آن با افزایش جاذب، غلظت یون کروم تغییری نمی‌کند و این بیانگر این واقعیت است که یون کروم در ۰/۰۱ گرم جاذب به حداکثر سطح مورد نظر خود رسیده است.

به طریق مشابه و همان‌طور که در شکل ۷-ب نشان داده شده است، در مورد فلوراید حداکثر مقدار جذب در ۰/۰۱۵ گرم از نانو جاذب اصلاح شده رخ می‌دهد و بعد از آن مقدار غلظت فلوراید در محیط تغییر نمی‌کند. لذا با توجه به مقادیر بسیار کم استفاده شده در هر دو مورد یون کروم و فلوراید می‌توان اظهار داشت که SBA-15 و SBA-15 اصلاح شده جاذب‌های بسیار مناسبی در این زمینه هستند.



شکل ۷- نمودار بررسی تعیین مقدار جاذب بهینه جهت جذب الف) یون کروم بر سطح نانو جاذب SBA-15، ب) یون فلوراید بر سطح نانو جاذب اصلاح شده SBA-15.

با توجه به بهینه سازی عوامل مختلف اسیدیته، زمان و میزان جاذب دو یون مثبت کروم و منفی فلوراید با روش رنگ سنجی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). طبق رابطه (۱) مقدار جذب یون های کروم و فلوراید توسط جاذب به ترتیب ۵۳ و ۴۱ درصد بدست آمد. محلول حاوی یون کروم بعد از جذب توسط جاذب در شرایط بهینه بی رنگ شد و در مورد یون فلوراید نیز از شدت رنگ قرمز کاسته شده و از تیره به روشن متمایل گشت.



شکل ۸- آنالیز رنگ سنجی محلول های حاوی الف) یون کروم ب) یون فلوراید

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات سیلیس با استفاده از روش سل ژل از برگ گیاه ذرت سنتز شد. نتایج پژوهش حاکی از آن است که تبدیل ضایعات کشاورزی مانند گیاه ذرت که ارزش اقتصادی کمی دارند به منبع سیلیس و همچنین استفاده از روش سل ژل می تواند راه حلی مناسب و مقرون به صرفه برای سنتز بیشترین مقدار سیلیس از ضایعات برگ گیاه ذرت و سنتز مزوحفره SBA-15 باشد؛ که می تواند با مصرف آن ها در حل مشکلات زیست محیطی و نیز تولید سیلیکای ارزان قیمت به کار رود، و در مصارف صنعتی و سایر زمینه ها از جمله آلاینده های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی مؤسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] M. Mamata, A. Shashi, M. Barada Kanta, G. Dion and S. Pritam, *J Environ Manage*, **91** (2009) 6.
- [2] N. Negin, T. Lobat, B. Behnam and H. Alireza, *Journal of Birjand University of Medical Sciences*, **20** (2013) 220.
- [3] D. Andrzej, H. Zbigniew, P. Przemyslaw and R. Erich, *Chemosphere*, **56** (2004) 91.
- [4] A. Farzane, S. Mohammad. H and S. Sara, *Materials Letters*, **186** (2017) 113.
- [5] S. Mojtaba, B. Narmin, H. Mohammad S, Y. Mohammad and Z. Fateme, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **32** (1392) 1, in Persian.
- [6] G. Xiaopeng, Z. Chunqin, W. Lijun and Z. Fusuo, *Journal of Plant Nutrition*, **29** (2006) 1637.
- [7] P. Dolores R and P. Deborah M. P, *The Silica Bodies of Tropical American Grasses*, *Smithsonian Institution Press*, Washington, D.C. ,(1998).
- [8] M.S.d. Camargo, G.H. Korndörfer, D.E. Foltran, C.M. Henrique and R. Rossetto, *Bragantia*, **69** (2010) 937.
- [9] L. Van Hai, T. Chi Nhan Ha and T. Huy Ha, *Nanoscale Research Letters*, **8** (2013) 58.
- [10] O. Afamefuna, I. Patrick, O. Smart A and O. Samuel, *Advances in Nanoparticles*, **05** (2016) 135.
- [11] A. Seyed Naser, Gh. Shahram and A. Fateme, *Electrochimica Acta*, **137** (2014) 395.
- [12] B. Ebrahim, E. Aliasghr, R. Ghais and K. Asghar, *Nashrieh Shimi Va Mohandesi Shimi Iran*, **4** (1393) 32, in Persian.
- [13] A. Seyed Naser, Ch. Mohammad J, Sh. Parmis and B. Ahmad R, *Journal of Luminescence*, **144** (2013) 34.
- [14] Z. Shenghai, W. Hongmin, W. Yin, S. Hongyan, F. Xun, H. Hao, L. Jin and S. Webno, *Electrochimica Acta* **112** (2013) 90.
- [15] P. Ram, *Journal of Nanoparticles*, **2014** (2014) 963961.
- [16] W. Patcharin, P. Wisaroot and M. Akhapon, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **56** (2009) 360.
- [17] M. Ali, Sh. Shila, *Journal of Applied Chemistry (JAC)*, **9** (2016) 11, in Persian.
- [18] A. Seyed Naser, Gh. Shahram and Ch. Elham, *Electrochimica Acta*, **88** (2013) 463.
- [19] I. Plinio, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **316** (2003) 309.
- [20] K. CT, *Phys Rev B Condens Matter*, **38** (1988) 1255.
- [21] G. Frank L, *Physical Review B*, **19** (1979) 4292.
- [22] W. Jianping, Z. Bingsuo and E. Mostafa A, *Journal of Molecular Structure*, **508** (1999) 87.
- [23] P. N, V. C and L. Michel, *Thin Solid Films*, **310** (1997) 47.

-
- [24] A. Rui M and P. Carlo G, *Journal of Applied Physics*, **68** (1990) 4225.
- [25] C. Gisèle, N. Claude and V. Jacques, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **20** (1982) 1413.
- [26] Kh. Faezeh, M. Asun, B. Rosa, A. Seyed Naser, M. Carlos and D. Isabel, *Microporous and Mesoporous Materials*, **309** (2020) 110527.
- [27] M. Mahin and N. Ali, *Journal of Birjand University of Medical Sciences*, **23** (2016) 29.
- [28] A. Michael J and S. Michelle M, *Environ Sci Technol*, **36** (2002) 299.

