

سنتر نانو ذرات متخلخل سیلیکا از پوسته شلتوک به روش تخریب حرارتی

فاطمه ارمی^۱، سید مهدی جعفری^{۲*}، امان محمد ضیایی فر^۳، محمد قربانی^۴

۱، ۲، ۳، ۴ - به ترتیب: کارشناس ارشد؛ استاد؛ دانشیار و دانشیار گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
تاریخ ارسال: ۱۴۰۰/۰۸/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۲

چکیده

برنج یکی از اقلام غذایی مهم است که پسماند کشاورزی حاصل از آن پوسته شلتوک است. بخش عمده خاکستر پوسته شلتوک (۸۷-۹۸ درصد) از سیلیکا تشکیل شده است و به کار بردن آن به عنوان ماده اولیه سنتر سیلیکا، در مقایسه با روش‌های دیگر، باعث کاهش آلودگی محیط زیست و کاهش مصرف انرژی می‌شود. پوسته شلتوک به علت داشتن هزینه پایین برای تولید سیلیکا، از نظر اقتصادی با صرفه است. سیلیکا با دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد همچون سطح ویژه بالا و تخلخل یکنواخت به عنوان نانو حامل در نانوریزپوشانی ترکیبات زیست‌فعال غذایی و دارویی کاربرد دارد. در این پژوهش، با هدف سنتر نانو ذرات متخلخل سیلیکا از پوسته شلتوک به روش تخریب حرارتی، متغیر دمای کلسینه شدن در سه سطح ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس و متغیر دمای گلیسرول در سه سطح ۲۰۰، ۲۲۵، ۲۵۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. نمونه سیلیکای کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و دمای گلیسرول ۲۰۰ درجه سلسیوس که دارای درصد خلوص بالا (حاوی ۹۴/۰۷ درصد سیلیکا) و ساختار بی‌شکل بود (22=20)، به عنوان نمونه مناسب در نظر گرفته شد. از روش سطح پاسخ نیز برای تعیین نمونه بهینه استفاده گردید. اندازه ذرات با استفاده از روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS)، ۲۵۲ نانومتر تعیین شد و ناحیه سطح ویژه آن ۵۱/۶۵۳ متر مربع بر گرم بود.

واژه‌های کلیدی: پوسته شلتوک، نانو ذرات متخلخل سیلیکا، کلسینه کردن

مقدمه

مربوط به پوسته شلتوک است که در اثر جدا شدن آن، برنج قهوه‌ای تشکیل می‌شود. رنگ قهوه‌ای برنج مربوط به لایه نازک سبوس روی سطح دانه است. این لایه حدود ۱۰ درصد وزن دانه برنج را شامل می‌شود (Chanphrom, 2007; Hu et al., 2009; Sungsopha et al., 2009; Raiesi et al., 2013). تقاضا برای مصرف برنج، با توجه به اینکه از نظر اقتصادی به صرفه است، در حال افزایش است. در نتیجه میزان پوسته شلتوک تولید شده نیز افزایش می‌یابد (Wee et al., 2019). بنابراین، توجه پژوهشگران به یافتن روشی کارآمد به منظور کاهش پسماند کشاورزی برنج با به‌کاربردن فناوری‌های جدید جلب شده است (Wee et al., 2019). پوسته شلتوک حاوی مواد معدنی است که میزان خاکستر

از لحاظ جغرافیایی، بزرگترین تولید کننده برنج جهان (بیش از ۹۰ درصد تولید برنج)، قاره آسیاست (Majumdar et al., 2014; Todkar et al., 2016). در بررسی‌های اخیر استاتیستا نیز کشورهای آسیایی بیشترین سهم را در تولید جهانی برنج دارند (Shahbandeh, 2021). براساس آمار فائو، ایران از لحاظ تولید و سطح زیر کشت رتبه بیست و هشتم تولید برنج دنیا را داراست. سالانه حدود ۵۱۰ میلیون تن برنج سفید در سطح زیرکشت ۱۶۷ میلیون هکتار تولید می‌شود (Hemmatkhan, 2019). هر دانه کامل برنج از دو لایه خارجی محافظت کننده تشکیل شده است. لایه اول

آن به حدود ۱۸ تا ۲۰ درصد می‌رسد و بخش عمده (۸۷ تا ۹۸ درصد) آن را سیلیکا تشکیل می‌دهد (Noushad *et al.*, 2016; Todkar *et al.*, 2012). طبق نتایج تحقیقات تودکار و همکاران (Todkar *et al.*, 2016)، به کار بردن پوسته شلتوک به عنوان ماده اولیه سنتز سیلیکا، در مقایسه با روش‌های دیگر، باعث کاهش آلودگی محیط‌زیست و کاهش مصرف انرژی می‌شود. این کار به علت هزینه پایین نیز از نظر اقتصادی به صرفه است. سیلیکا از جمله ترکیبات عمده موجود در کره زمین است که به علت خواص منحصر به فرد آن از قبیل ایمن بودن، غیر سمی بودن، ایجاد نکردن خطر برای سلامت و محیط زیست، کار کردن راحت، پایداری شیمیایی و گرمایی بالا، سازگاری با محیط زیست، سطح ویژه زیاد (بالای $1200\text{m}^2/\text{g}$)، قابلیت عامل دار شدن و پخش شدن در حلال‌های مختلف، تخلخل یکنواخت و نفوذ بالا مورد توجه قرار گرفته است (Bernardos & Kouřimská, 2015; Janatova *et al.*, 2013). در حال حاضر، روش‌های مختلفی مانند سنتز شعله^۱، سل ژل^۲، میکروامولسیون اصلاح شده^۳، رسوب‌دهی^۴ و اشتوبر^۵ برای سنتز نانوذرات سیلیکا به کار می‌رود (Majumder *et al.*, 2014). دو روش اصلی شامل تجزیه حرارتی و رسوب گذاری، برای سنتز نانوذرات سیلیکا از پوسته شلتوک در کارهای تحقیقاتی به کار گرفته شده است (Krishnarao *et al.*, 2001; Gu *et al.*, 2013). تجزیه حرارتی پوسته شلتوک به منظور تولید نانوذرات سیلیکا نیاز به دمای بالا دارد و رنگ نانوذرات می‌تواند به علت کربن نسوخته و ناخالصی‌های غیر آلی از خاکستری تا سیاه متفاوت باشد (Krishnarao *et al.*, 2013; Gu *et al.*, 2001). فرآیند رسوب گذاری شامل استخراج سیلیکا به عنوان سیلیکات سدیم با استفاده از سدیم هیدروکسید (NaOH) یا سدیم کربنات (Na_2CO_3) و به دنبال آن تشکیل رسوب سیلیسیم دی اکسید (SiO_2) با استفاده از اسیدهایی مانند نیتریک یا کلریدریک اسید است (An *et al.*, 2010; Liou & Yang, 2011). در یک دسته بندی کلی می‌توان تمام روش‌های استفاده شده را به دو گروه تقسیم بندی کرد: روش‌های بالا به پایین و روش‌های

پایین به بالا (Rahman & Padavettan, 2012). در روش بالا به پایین، ماده بزرگ را با کاهش ابعاد و شکل‌دهی به محصولی با ابعاد نانو یا ریز تبدیل می‌کنند. روش‌های بالا به پایین معمولاً روش‌هایی فیزیکی‌اند و نمونه بارز آن آسیاب کردن مواد است. اما در روش‌های پایین به بالا، محصول نهایی از مواد اولیه ساده‌تر و کوچک‌تر و از کنار هم قرار دادن آنها به وجود می‌آید. روش‌های پایین به بالا معمولاً شامل روش‌های شیمیایی‌اند (Rahman & Padavettan, 2012). انواع مختلفی از روش‌های پایین به بالا برای سنتز ذرات سیلیکای کروی شکل با ساختار متفاوت یافت می‌شوند. سیلیکا به عنوان پایه کاتالیست و جاذب به کار می‌رود. سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی خوب و تخلخل منظم از جمله ویژگی‌های اساسی این ترکیبات است (Lee *et al.*, 2009; Wang, 2009). یکی از انواع سیلیکای سنتز شده، محافظ‌های متخلخل سیلیکا (SMPS)^۶ است که قادر به نانوریزپوشانی مولکول‌های آلی، تشکیل کمپلکس با مولکول‌های فرار به منظور کنترل مؤثر فراریت و واکنش‌های آنهاست (Fan *et al.*, 2003). محافظ متخلخل سیلیکا به عنوان جایگزین مواد پلیمری برای نگهداری و رهایش داروها و مولکول‌های آلی به کار برده می‌شود (Janatova *et al.*, 2015). ریزپوشانی موضوعی جذاب در تحقیقات مختلف است که با هدف کنترل رهایش، محافظت و نگهداری از اثربخشی مواد زیست فعال توسعه یافته است. فناوری ریزپوشانی در قرن اخیر از نظر حفظ سلامت و محیط زیست اهمیت دارد (Zuidam, 2010; Ashraf *et al.*, 2015; Janatova *et al.*, 2015). در واقع، منظور از ریزپوشانی به دام انداختن یک ماده (عامل فعال) در داخل ماده دیگر (کپسول) است. کپسول‌ها می‌توانند محتویات خود را با سرعتی کنترل شده و در شرایط خاص تعریف شده، آزاد کنند. در صنعت برای تولید کپسول‌ها، موادی مانند پلیمرهای آلی، بیوپلیمرها، سیلیس و مواد تجزیه پذیر و تجزیه ناپذیر استفاده می‌شوند (Yuliani *et al.*, 2004; Lakkis, 2007).

⁴ Precipitation method

⁵ Stöber method

⁶ SMPS: support mesoporous silicas

¹ Flame synthesis method

² Sol gel method

³ Microemulsion modified method

سیلیکای بی‌شکل به‌دست آمده در این روش، به عنوان فیلتر در محصولات لاستیکی، کاغذ و عوامل ضدچسبندگی و کاربردهایی از این قبیل استفاده می‌شود.

سوتیرینگ وانگ و همکاران (Suttiruengwong *et al.*, 2010)، از عوامل تجزیه‌کننده پلیمر^{۱۱} مختلف گلیسرول، ۱، ۳، پروپان‌دی‌ال^{۱۲}، ۱، ۴، بوتان‌دی‌ال^{۱۳} برای بررسی خواص فیزیکوشیمیایی نانوذرات متخلخل سیلیکای سنتز شده از پوسته شلتوک استفاده کردند. به این منظور، خاکستر پوسته شلتوک با عوامل تجزیه‌کننده پلیمر مختلف در دماهای ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت مخلوط گردید و پس از آن با آب دیونیزه ژل‌های متعددی تشکیل شد که در نهایت پس از سانتریفیوژ شدن در آن خشک شد و در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در کوره الکتریکی به منظور سنتز نانوذرات متخلخل سیلیکا کلسینه گردید. نتایج حاصل از FT-IR نشان داد که ساختار شیمیایی خاکستر پوسته شلتوک در واکنش با عوامل تجزیه‌کننده پلیمر مختلف، تغییر قابل توجهی نداشته است. خاصیت آگریزی خاکستر پوسته شلتوک به وسیله کنترل عوامل تجزیه‌کننده پلیمر و باقی‌مانده مواد آلی به‌دست می‌آید.

ها و همکاران (Ha *et al.*, 2017)، با هدف بررسی تغییرات pH و به کار بردن در حسگرهای تشخیص بورات، از آنتوسیانین طبیعی به منظور اضافه کردن رنگ به نانوذرات سیلیکا در محیط استفاده کردند. تغییر رنگ آنتوسیانین‌های نانوریزپوشانی شده با نانوذرات سیلیکا از رنگ سبز در محلول آبی فاقد بورات به رنگ خاکستری - قرمز در حضور افزودنی بورات حاصل شد.

آکوستا (Acosta, 2018)، ترکیبات اسانس را با نانوذرات متخلخل سیلیکا ریزپوشانی کرد. خواص این مواد زیست

استفاده از پوسته شلتوک با توجه به مقدار بالای سیلیکا در خاکستر آن و کاهش هزینه و مواد اولیه، نسبت به روش‌های شیمیایی در سنتز نانوذرات سیلیکا، مورد توجه قرار گرفته است. در این زمینه پژوهش‌های مختلفی شده است. طی پژوهشی، سنتز نانوذرات سیلیکا از پوسته شلتوک به روش رسوب‌دهی به منظور حذف سیپروفلاکسین^۷ مواد دارویی از محلول‌های آبی آلوده شده صورت گرفت. سیپروفلاکسین یک آنتی‌بیوتیک قوی برای درمان برخی عفونت‌های شدید و پیچیده است. نتایج بررسی‌ها نشان داد که افزودن اسید، دمای آهکی شدن و pH محیط تیتراسیون در تنظیم خلوص، بازدهی و اندازه نانوذرات سنتز شده نقش مهمی ایفا می‌کنند. این محصولات، با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)^۸، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)^۹، دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه (FT-IR)^{۱۰}، دستگاه تخلخل سنجی (BET) و روش‌های آنالیز حرارتی بررسی شدند. در شرایط بهینه، نانوذرات سیلیکا یا سیلیکای بی‌شکل با اندازه متوسط ۱۴ نانومتر سنتز شدند که ظرفیت جذب بالا به منظور حذف سیپروفلاکسین از خود نشان دادند (Nassar *et al.*, 2019).

وی و همکاران (Wee *et al.*, 2019)، در زمینه بررسی استخراج سیلیکا از پوسته شلتوک، روش رسوب‌دهی به کمک اسید و قلیا را در دماهای مختلف به کار بردند. نتایج تحقیق این محققان حاکی از آن است که دماهای مختلف مورفولوژی سیلیکا را تحت تأثیر قرار می‌دهد و با افزایش دما، سیلیکا از حالت بی‌شکل به سمت کریستالی شدن سوق پیدا می‌کند. تودکار و همکاران (Todkar, *et al.*, 2016) طی پژوهش‌های خود گزارش دادند که پوسته شلتوک یکی از پسماندهای کشاورزی قابل تبدیل به محصولات با ارزش است که مقدار بالای سیلیکای موجود در آن، با روش رسوب‌دهی قابل استخراج خواهد بود. از

¹¹ Depolymerization agent

¹² 1,3 propanediol

¹³ 1,4 butanediol

⁷ Ciprofloxacin

⁸ X Ray Diffraction

⁹ Field Emission Scanning Electron Microscope

¹⁰ Fourier transform infrared spectroscopy

زیست فعال غذایی مورد توجه قرار گرفته است. ایران یکی از مهم ترین کشورهای تولیدکننده برنج سالانه مقادیر زیادی پسماند برنج تولید می کند که بخش عمده این پسماند به مصرف خوراک دام می رسد و بخشی هم از بین می رود. با در نظر گرفتن پتانسیل پوسته شلتوک می توان آن را به عنوان یک محصول باارزش افزوده بالا در نانوریزپوشانی ترکیبات و محصولات غذایی به کار برد. هدف از این پژوهش، سنتز و شناسایی نانوذرات متخلخل سیلیکای تولید شده از پوسته شلتوک در دماهای مختلف کلسینه کردن به منظور به کارگیری آن در نانوریزپوشانی ترکیب زیست فعال غذایی است.

مواد و روش ها

مواد مورد نیاز

پوسته شلتوک مورد استفاده از برنج طارم خطه مازندران تهیه شد. عامل تجزیه کننده پلیمر گلیسرول (شرکت آروین شیمی، جرم مولی: ۹۲/۰۹۳۸ گرم بر مول، نقطه ذوب: ۱۸ درجه سلسیوس، نقطه جوش: ۲۹۰ درجه سلسیوس، ساخت ایران)، برای سنتز نانوذرات متخلخل سیلیکا به کار گرفته شد. آب دیونیزه و آب مقطر برای تشکیل ژل و شستشو استفاده گردید.

استخراج نانوذرات متخلخل سیلیکا از پوسته شلتوک

پوسته شلتوک به مدت ۲۴ ساعت در کوره با مدل LE6/11/R7، ساخت شرکت Nabertherm GmbH، کشور آلمان با دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به منظور تهیه خاکستر قرار داده شد. نتایج آنالیزهای شیمیایی خاکستر پوسته شلتوک با طیف سنج فلوروسانس پرتو ایکس (XRF)^{۱۴} بررسی شد. خاکستر حاصل با عامل تجزیه کننده پلیمر گلیسرول به نسبت ۱ به ۱۰ وزنی/حجمی همراه با هم زدن

فعال ارزیابی شد. نتایج به دست آمده نشان دادند که با توجه به حساس بودن این ترکیبات، نانوذرات متخلخل سیلیکا باعث بهبود فعالیت و رهاش کنترل شده آنها می شود و از تخریب آنها جلوگیری می کند.

طبق بررسی های استیوان و یولانی (Setyawan & Yuliani, 2021)، با استفاده از روش سل-ژل و با به کارگیری پتاسیم هیدرواکسید ۷ درصد به مدت زمان ۱۲۰ دقیقه از پوسته شلتوک، نانوذرات سیلیکا با درصد خلوص ۹۵/۳۴ درصد سنتز شد. نتایج XRD نشان داد که پیک سیلیکا در زاویه $2\theta = 22$ به صورت بی شکل است.

محمود و همکاران (Mahmud et al., 2022)، نانوذرات سیلیکا را با درصد خلوص بالا (۹۹/۶۸ درصد) با روش شستشو با اسید و فرآیند حرارت دهی از پوسته شلتوک به منظور جذب کربن دی اکسید سنتز کردند. نتایج FE-SEM نشان داد که اندازه ذرات بین ۷۴ تا ۸۴ نانومتر است. ساختار نانوذرات سیلیکا نیز بی شکل بود.

رجا (Raja, 2019)، از گلیسرول به عنوان قالب برای افزایش اندازه حفره های نانوذرات متخلخل سیلیکای سنتز شده به وسیله خاکستر پوسته شلتوک استفاده کرد. مواد به دست آمده توسط FT-IR، XRD و BET تجزیه و تحلیل شدند. داده های FT-IR یک پیک جذب Si-O-Si نامتقارن را در شماره موج 1067 cm^{-1} و یک پیک جذب Si O-Si متقارن را در شماره موج $806/77 \text{ cm}^{-1}$ نشان داد. نتایج XRD نشان می دهد که سیلیس آمورف (بی شکل) است. نتیجه جذب واجذبی نیتروژن ایزوترم سیلیس نشان داد جذب ایزوترم نوع IV بوده که مشخصه ماده متخلخل است و توزیع اندازه آن ۹/۲ نانومتر به دست آمد.

با توجه به ساختار، مورفولوژی و ویژگی های نانوذرات سیلیکای سنتز شده از پوسته شلتوک، به کارگیری آن به عنوان یک نانوحامل مناسب در نانوریزپوشانی ترکیبات

موجود در نمونه به صورت کمی و کیفی به صورت دقیق به کار می‌رود که با اندازه‌گیری طول موج و شدت امواج فلئورسانس تابش شده از اتم‌های مختلف نمونه به‌دست می‌آید (Zarei et al., 2018).

تعیین نمونه‌های مناسب نانوذرات متخلخل سیلیکا

به علت بالا بودن هزینه آنالیزهای دستگاهی و با توجه به تعداد نمونه‌های نانوذرات متخلخل سیلیکای سنتز شده، ابتدا از یک روش کم‌هزینه برای تعیین درصد سیلیکای تمام نمونه‌ها استفاده شد. نمونه‌هایی که با این روش دارای سیلیکای بالاتری بودند، برای سایر آنالیزها به طور دقیق انتخاب شدند. به همین منظور، برای تعیین نمونه‌های مناسب با استفاده از روش مولیبدوسیلیکات (4500-SiO₂-C) در تعیین سیلیکای موجود در آب، درصد سیلیکای نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. طبق این روش، ابتدا ۱۰ گرم آمونیوم مولیبدات روی حرارت و با هم‌زدن در آب حل گردید، سپس به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و pH آن به کمک سود در دامنه ۷ تا ۸ تنظیم گردید. مقدار ۷/۵ گرم اسید اگزالیک در آب حل و به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. برای تهیه محلول مادر، ۴/۷۳ گرم سدیم‌متاسیلیکات نانو هیدرات (Na₂SiO₃·9H₂O) در آب حل و به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و به روش رقت‌سازی از محلول مادر غلظت‌های مشخص از سیلیکا ساخته شد. برای اجرای آزمایش، ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه‌ها با غلظت استاندارد تهیه شده به یک میلی‌لیتر HCl ۱:۱ اضافه و سپس ۲ میلی‌لیتر محلول آمونیوم مولیبدات به آن اضافه شد و به طور کامل هم‌زده شد. پس از ۵ تا ۱۰ دقیقه، ۲ میلی‌لیتر محلول اگزالیک اسید اضافه شد. بعد از ۲ دقیقه و کمتر از ۱۵ دقیقه جذب توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۱۰ نانومتر خوانده شد. منحنی کالیبراسیون آن در اکسل رسم شد. معادله حاصل از آن به‌دست آمد. جذب نمونه‌های نانوذرات متخلخل سیلیکای سنتز شده با استفاده از روش بالا اندازه‌گیری شد. جذب آنها در معادله منحنی کالیبراسیون

در دماهای ۲۰۰، ۲۲۵، ۲۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت به کمک همزن مغناطیسی ترکیب شد. گلیسرول اضافی با سانتریفیوژ شدن (از شرکت Hetich، مدل EBA200، کشور آلمان) با سرعت ۴۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه خارج گردید. بعد از هیدرولیز با آب دیونیزه، ژل به‌دست آمد. ژل به‌دست آمده چندین مرتبه با آب مقطر شسته و سانتریفیوژ شد. ژل در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از آون شرکت روننگن (Memmert)، مدل UNB400، ساخت کشور آلمان خشک و با دمای ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت کلسینه شد. منظور از کلسینه کردن (تکلیس)، فرآیند حرارت‌دهی در دمای بالای ماده تحت شرایط دمایی و محیطی کنترل شده به منظور تغییر فاز ماده یا تغییر اندازه و سطح ویژه آن است (Suttiruengwong et al., 2010).

آزمون‌های صورت گرفته روی پوسته شلتوک و خاکستر پوسته شلتوک

اندازه‌گیری درصد رطوبت و درصد خاکستر پوسته شلتوک (Suttiruengwong et al., 2010).

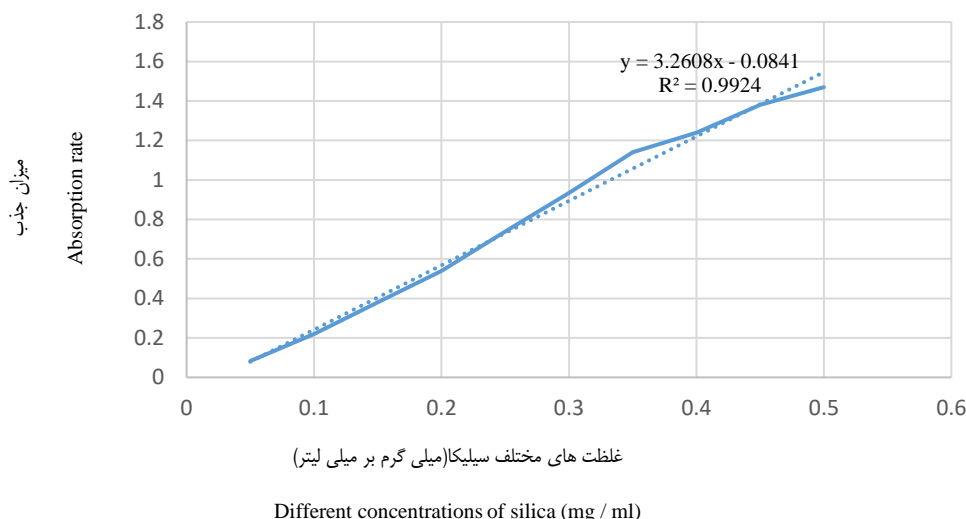
پنج گرم از نمونه پوسته شلتوک به مدت ۴ ساعت در آون ۱۰۵ درجه سلسیوس گذاشته و و پس از آن وزن شد. درصد رطوبت آن اندازه‌گیری شد. برای تعیین درصد خاکستر نیز ۵ گرم از نمونه بعد از سوزاندن نمونه روی شعله، در کوره ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت و پس از آن وزن شد.

تعیین درصد خلوص پوسته شلتوک و خاکستر پوسته شلتوک

برای تعیین درصد خلوص، پوسته شلتوک به شکل آسیاب شد و خاکستر آن به روش کوره‌گذاری آماده‌سازی گردید. به این منظور از دستگاه XRF شرکت Philips، مدل pw1410 استفاده شد. دستگاه XRF برای تعیین عناصر

Tung-Whei Chow & Robinson, 1953; Eaton *et al.*, (1995).

قرار گرفت. غلظت آنها تعیین گردید. در نهایت نمونه‌هایی با درصد سیلیکای بالاتر و رنگ روشن‌تر برای سایر آزمون‌ها انتخاب گردید (Diénert & Wandenbulcke, 1923;)



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون سیلیکای خالص

Fig. 1- Calibration curve of pure silica

DLS شرکت Qudix و مدل Scatterscope1 بررسی گردید. نمونه‌ها به صورت پودر هستند و به نسبت ۵ : ۱۰۰ وزنی/ حجمی با آب مقطر تهیه شدند. سوسپانسیون حاصل در سلول مخصوص دستگاه قرار گرفت و توزیع اندازه ذرات نمونه تعیین شد (Gharayloo & Moraddeh, 2015).

تعیین ساختار نانوذرات متخلخل سیلیکا

برای تعیین ساختار کریستالی یا بی‌شکل نانوذرات متخلخل سیلیکا از دستگاه XRD شرکت Asenware و مدل AW-XDM300 استفاده شد. نمونه‌های پودری به صورت قرص آماده‌سازی شدند. داخل دستگاه در اثر برخورد پرتو ایکس به اتم‌های یک ماده، الکترون‌های آن تحریک و باعث ساطع شدن امواج الکترومغناطیس از خود می‌شوند که این نوسان‌ها امواج جدیدی را تابش می‌کنند که باعث پراکندگی پرتو ایکس اطراف اتم می‌شود که در صورت بی‌شکل بودن پدیده پراش رخ نمی‌دهد (Khodam, 2018).

آنالیزهای صورت گرفته روی نمونه‌های نانوذرات سیلیکای انتخاب شده با روش مولیبدوسیلیکات

سایر آنالیزها برای تعیین نمونه بهینه، روی نمونه‌های نانوذرات متخلخل سیلیکای سنتز شده صورت گرفت که با استفاده از روش مولیبدوسیلیکات انتخاب شده بود. نمونه‌های انتخاب شده، نمونه‌های با درصد بالای سیلیکا بود.

تعیین درصد خلوص نانوذرات متخلخل سیلیکای سنتز شده برای تعیین درصد خلوص نمونه‌های پودری نانوذرات متخلخل سیلیکا به طور دقیق، از دستگاه XRF (مطابق بخش تعیین درصد خلوص پوسته شلتوک و خاکستر پوسته شلتوک) استفاده شد (Zarei *et al.*, 2018).

تعیین اندازه ذرات نانوذرات متخلخل سیلیکا

اندازه ذرات نانوذرات متخلخل سیلیکا با استفاده از دستگاه

اندازه‌گیری تخلخل نانوذرات متخلخل سیلیکا

برای اندازه‌گیری مساحت ویژه و تخلخل نانوذرات متخلخل سیلیکا از دستگاه BET شرکت Bel، مدل Belsorp mini2، کشور ژاپن استفاده شد. روش BET بر پایه جذب قرار دارد که بر اساس میزان ماده جذب شده و واجذب ماده می‌توان سطح ویژه، قطر، حجم و توزیع اندازه حفره‌های ماده را محاسبه کرد. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس، با کاهش تدریجی فشار گاز میزان واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و سرانجام نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده در دمای ثابت رسم می‌شود (Thommes *et al.*, 2006).

آنالیز آماری

نتایج حاصل از این پژوهش در قالب روش سطح پاسخ تجزیه و تحلیل شد. برای آنالیز داده‌ها و بهینه‌سازی از نرم افزار مینی‌تب و رسم نمودارها از اکسل استفاده شد. متغیرهای مستقل مورد بررسی برای سنتز نانوذرات متخلخل سیلیکا، دمای کلسینه شدن در سه سطح ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس و دمای گلیسرول در سه سطح ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰ درجه سلسیوس بود. متغیر وابسته (پاسخ)، درصد سیلیکا در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

بررسی میزان رطوبت، خاکستر و درصد سیلیکا در پوسته شلتوک و خاکستر پوسته شلتوک

رطوبت نمونه‌های پوسته شلتوک $9/97 \pm 0/14$ درصد به‌دست آمد؛ خاکستر $18/28 \pm 0/05$ درصد اندازه‌گیری شد. تودکار و همکاران (Todkar *et al.*, 2016) می‌گویند مقدار خاکستر پوسته شلتوک، به عنوان بالاترین جزء پوسته شلتوک، از ۱۸ تا ۲۰ درصد می‌تواند متفاوت باشد.

نتایج آزمون XRF نشان داد که پوسته شلتوک حاوی ۱۲/۸۷ درصد سیلیکا و ۸۲/۹۱ درصد آن شامل بی‌کربنات‌ها و سولفات‌ها ست (جدول ۱ الف)). طبق مطالعات ونگ و همکاران (Wang *et al.*, 2011)، میزان سیلیکای موجود در پوسته شلتوک با توجه به موقعیت جغرافیایی کشت برنج، اقلیم و آب و هوای منطقه کشت و نوع برنج زیر کشت متفاوت است و می‌تواند بین ۱۵ تا ۲۵ درصد باشد.

نتایج به‌دست آمده از XRF نشان می‌دهد خاکستر پوسته شلتوک دارای ۸۷/۵۲ درصد سیلیکاست و سایر عناصر ناچیزند (جدول ۱ ب)). تودکار و همکاران (Todkar *et al.*, 2016)، در مطالعات خود نشان دادند مقدار سیلیکا، به عنوان بیشترین جزء خاکستر پوسته شلتوک بین ۸۵ تا ۹۵ درصد متغیر است. نوشاد و همکاران (Noushad *et al.*, 2012)، وی و همکاران (Wee *et al.* 2019) نیز در پژوهش‌های خود نشان دادند سیلیکا، به عنوان ترکیب اصلی خاکستر پوسته شلتوک بین ۸۷ تا ۹۸ درصد سنتز می‌شود.

XRF جدول ۱ - الف) میزان سیلیکای پوسته شلتوک با روش

Table 1- a) Determination of silica content of rice husk with XRF

عناصر موجود elements	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂
درصد وزنی %wt	-	0.171	-	12.871	0.675	0.453	1.617	0.619	-
عناصر موجود elements	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ni	Zn	Sr	Y	Pb
درصد وزنی %wt	0.160	-	<<	<<	-	-	-	-	-
عناصر موجود elements	Ba	Zr	Cl	Co	Ce	Mo	W	Cu	LOI
درصد وزنی %wt	-	-	0.514	-	-	-	-	-	82.918

XRF جدول ۱ - ب) میزان سیلیکای خاکستر پوسته شلتوک با روش

Table 1- b) Determination of silica content of rice husk ash with XRF

عناصر موجود elements	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂
درصد وزنی %wt	<<	0.777	<<	87.523	2.238	0.351	3.550	1.215	-
عناصر موجود elements	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ni	Zn	Sr	Y	Pb
درصد وزنی %wt	0.098	-	0.115	-	-	-	-	-	-
عناصر موجود elements	Ba	Zr	Cl	Co	Ce	Mo	W	Cu	LOI
درصد وزنی %wt	-	-	0.391	-	-	-	-	<<	3.735

گردید. نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که با افزایش دمای کلسینه شدن تا ۶۰۰ درجه سلسیوس، درصد سیلیکا افزایش می‌یابد اما در دماهای بالاتر کلسینه شدن درصد سیلیکا کاهش و با افزایش دمای گلیسرول درصد سیلیکا کاهش پیدا می‌کند. به این منظور، نمونه‌های شماره ۱، ۴، ۱۰، ۱۱ (جدول ۲)، انتخاب شدند که در هر دمای کلسینه شدن حاوی درصد سیلیکای بالاتری هستند. برای اندازه‌گیری دقیق‌تر درصد خلوص سیلیکا، از دستگاه XRF استفاده شد.

تعیین نمونه‌های مناسب با روش مولیبدوسیلیکات به - منظور آنالیزهای دستگاهی

میزان سیلیکای موجود در نمونه‌های نانوذرات متخلخل سیلیکای سنتز شده از خاکستر پوسته شلتوک با استفاده از روش مولیبدوسیلیکات در جدول ۲ آورده شده است. دمای کلسینه شدن بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس و دمای گلیسرول بین ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس به عنوان متغیر مستقل برای سنتز نانوذرات متخلخل سیلیکا در نظر گرفته شد. از روش سطح پاسخ برای طراحی آزمایش‌ها استفاده

جدول ۲ - درصد سیلیکای موجود در نمونه‌های نانوذرات متخلخل سیلیکای سنتز شده از خاکستر پوسته شلتوک با استفاده از روش مولیبدوسیلیکات

Table 2- Percentage of silica in mesoporous silica nanoparticle samples synthesized from rice husk ash by using molybdosilicate method

شماره تیمار Treatment No.	دمای کلسینه شدن Calcination temp.	دمای گلیسرول Glycerol temp.	درصد سیلیکای به دست آمده % silica
1	400	200	89.15
2	400	225	82.37
3	400	250	78.81
4	600	200	92.54
5	600	225	84.17
6	600	225	88.13
7	600	225	83.35
8	600	225	87.57
9	600	225	90.23
10	600	250	89.27
11	800	200	65.28
12	800	225	58.13
13	800	250	54.91

گلیسرول است. درصد سیلیکا در روش مولیبدوسیلیکات در دمای بالای کلسینه شدن با مقدار واقعی همخوانی ندارد. این روش برای دماهای بالای سنتز سیلیکا مناسب نیست.

بررسی تأثیر دمای کلسینه کردن در میزان خلوص سیلیکا در نمونه‌های تولید شده از خاکستر پوسته شلتوک

نتایج حاصل از آزمون XRF نشان داد که مواد معدنی موجود در خاکستر پوسته شلتوک با نانوذرات متخلخل سیلیکای سنتز شده مشابه است ولی درصد سیلیکا افزایش یافته است (جدول ۳ (الف، ب، ج، د)). با افزایش دمای کلسینه شدن، درصد خلوص سیلیکا افزایش یافته است. درصد سایر عناصر ناچیز بوده است. با افزایش دمای گلیسرول، درصد سیلیکا کاهش یافته است. این درصد محتوای آلی می‌تواند به علت باقی‌مانده عامل تجزیه‌کننده پلیمر گلیسرول به‌دام‌افتاده در حفره‌های نانوذرات سیلیکا یا حذف ناکامل بعد از کلسینه کردن باشد (Sánchez-Flores *et al.*, 2010; Suttiruengwong *et al.*, 2007). بالاترین میزان سیلیکا (۹۴/۷ درصد) مربوط به نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و ۲۰۰ درجه سلسیوس

جدول ۳ - الف) نمونه کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و دمای گلیسرول ۲۰۰ درجه سلسیوس

Table 3- a) Calcined sample at 400 ° C and glycerol temperature at 200 ° C

عناصر موجود elements	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂
درصد وزنی % wt	-	0.528	<<	92.404	1.617	<<	1.911	0.839	-
عناصر موجود elements	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ni	Zn	Sr	Y	Pb
درصد وزنی % wt	0.323	-	0.088	-	-	-	-	-	-
عناصر موجود elements	Ba	Zr	Cl	Co	Ce	Mo	W	Cu	LOI
درصد وزنی % wt	-	-	<<	-	-	-	-	<<	2.288

جدول ۳ - ب) نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و دمای گلیسرول ۲۰۰ درجه سلسیوس

Table 3- b) Calcined sample at 600 ° C and glycerol temperature at 200 ° C

عناصر موجود elements	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂
درصد وزنی % wt	<<	0.423	<<	94.701	1.439	<<	1.438	0.549	-
عناصر موجود elements	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ni	Zn	Sr	Y	Pb
درصد وزنی % wt	0.183	-	0.067	-	-	-	-	-	-
عناصر موجود elements	Ba	Zr	Cl	Co	Ce	Mo	W	Cu	LOI
درصد وزنی % wt	-	-	<<	-	-	-	-	-	1.196

جدول ۳ - ج) نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و دمای گلیسرول ۲۵۰ درجه سلسیوس

Table 3- c) Calcined sample at 600 ° C and glycerol temperature at 250 ° C

عناصر موجود elements	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂
درصد وزنی % wt	0.364	0.280	<<	92.054	0.938	<<	1.062	0.346	-
عناصر موجود elements	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ni	Zn	Sr	Y	Pb
درصد وزنی % wt	0.055	-	<<	-	-	-	-	-	-
عناصر موجود elements	Ba	Zr	Cl	Co	Ce	Mo	W	Cu	LOI
درصد وزنی % wt	-	-	-	-	-	-	-	-	4.908

جدول ۳ - د) نمونه کلسینه شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس و دمای گلیسرول ۲۰۰ درجه سلسیوس

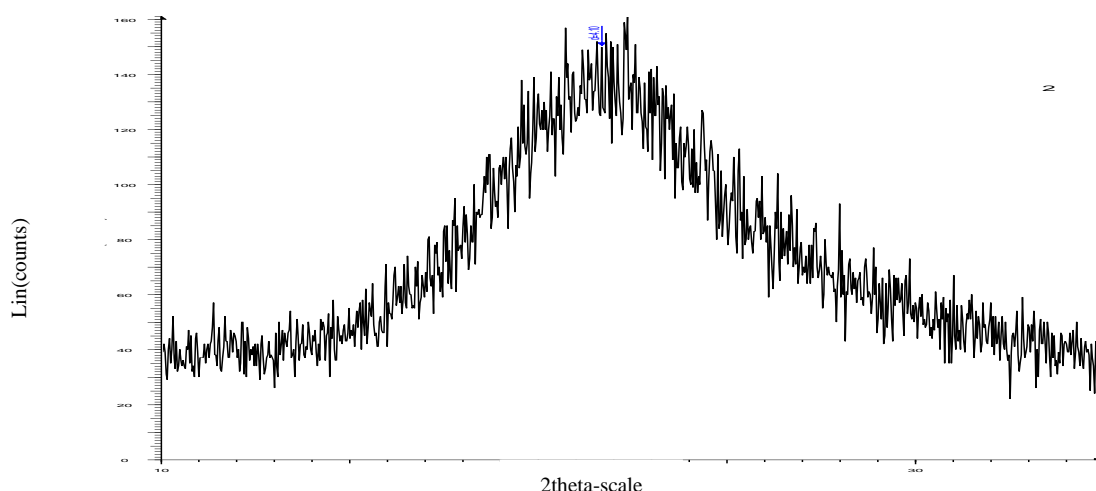
Table 3- d) Calcined sample at 800 ° C and glycerol temperature at 200 ° C

عناصر موجود elements	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂
درصد وزنی % wt	<<	0.449	-	93.265	1.456	<<	1.212	0.569	-
عناصر موجود elements	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ni	Zn	Sr	Y	Pb
درصد وزنی % wt	0.086	-	0.063	-	-	-	-	-	-
عناصر موجود elements	Ba	Zr	Cl	Co	Ce	Mo	W	Cu	LOI
درصد وزنی % wt	-	-	-	-	-	-	-	<<	2.916

تأثیر دمای کلسینه کردن بر ساختار نانوذرات متخلخل سیلیکا سنتز شده

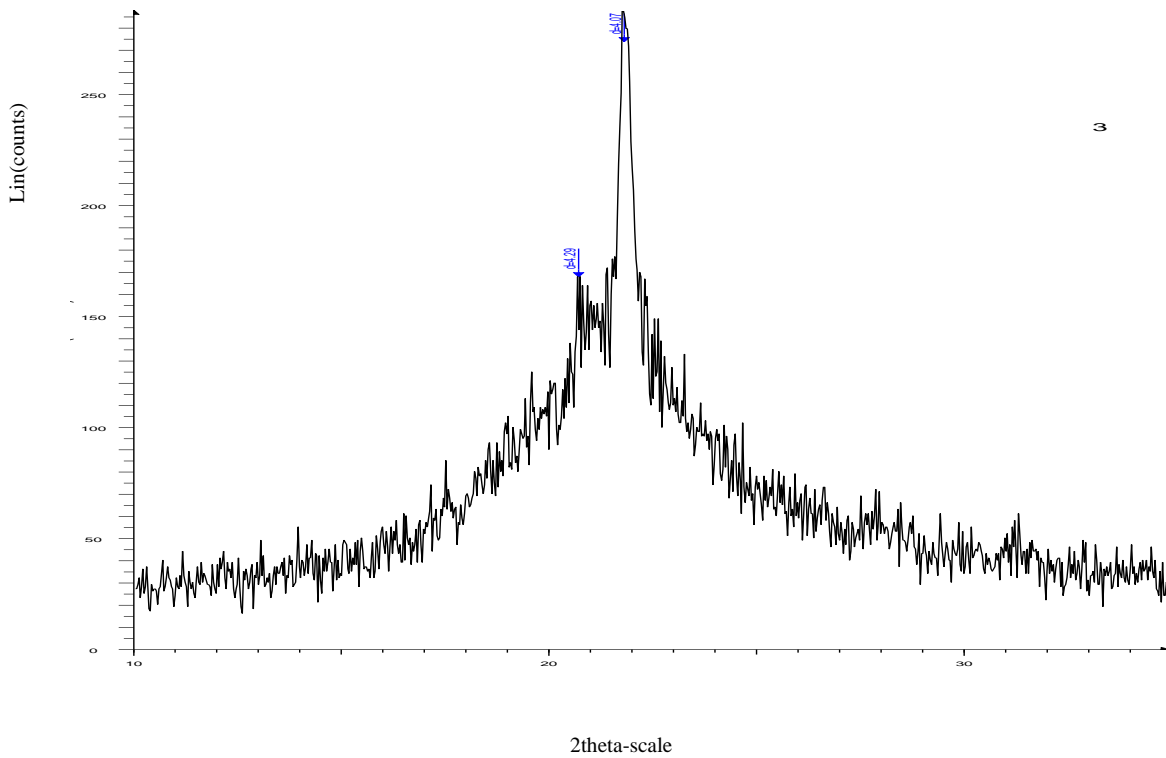
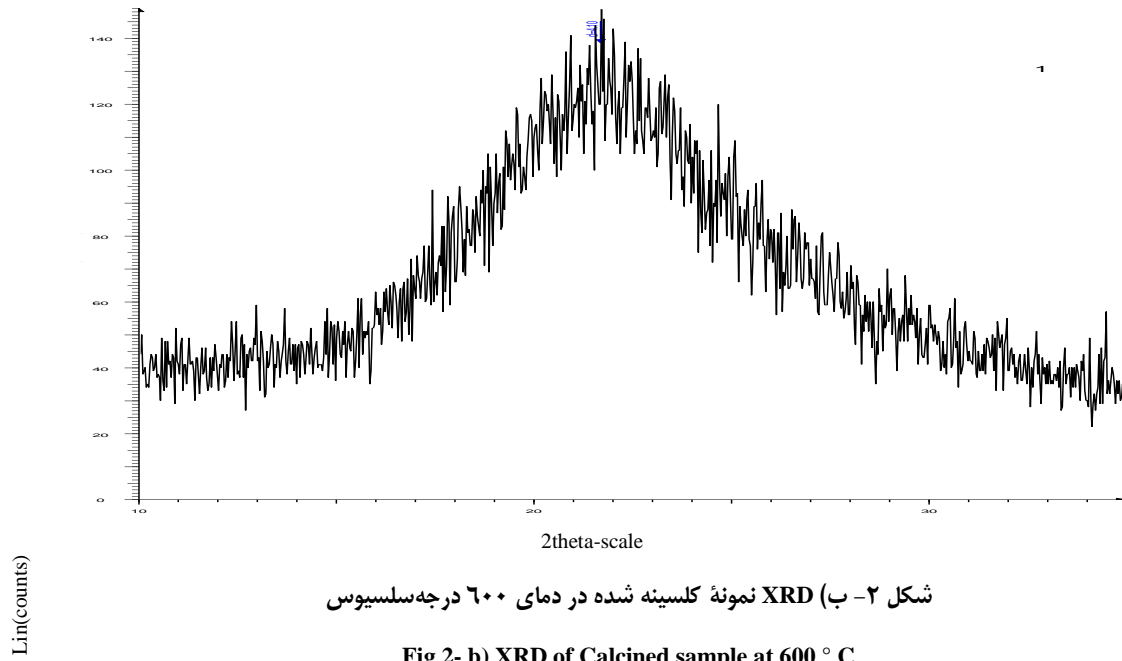
بر اساس نتایج آزمون XRD، در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس پیک سیلیکا در زاویه $2\theta = 22.5$ (شکل ۲- الف)، در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس $2\theta = 22$ (شکل ۲- ب) و در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس $2\theta = 21$ (شکل ۲- ج) است. در این شکل‌ها، محور عمودی نشانگر شدت پیک و محور افقی نشانگر زاویه دتکتور است. با افزایش دمای کلسینه شدن، ساختار از حالت بی‌شکل به ساختار کریستالی سوق پیدا می‌کند

در تحقیق (Gholami *et al.*, 2015; Wee *et al.*, 2019)، غلامی و همکاران (Gholami *et al.*, 2015)، پیک پهن در زاویه 2θ از ۲۲ درجه تا ۳۰ درجه نشان دهنده پیک سیلیکا در ساختار بی‌شکل به علت اثر اندازه کوچک‌تر ذرات و ساختار داخلی تکمیل نشده نانوذرات کروی شکل است. نتایج حاصل از بررسی وی و همکاران (Wee *et al.*, 2019) نیز وجود ساختار بی‌شکل سیلیکا را در دماهای پایین‌تر کلسینه شدن نشان می‌دهد. موزیک و همکاران (Musić *et al.*, 2011) می‌گویند با افزایش دمای کلسینه شدن، زاویه 2θ کمتر می‌شود و باعث تشکیل ساختار کریستالی سیلیکا می‌گردد.



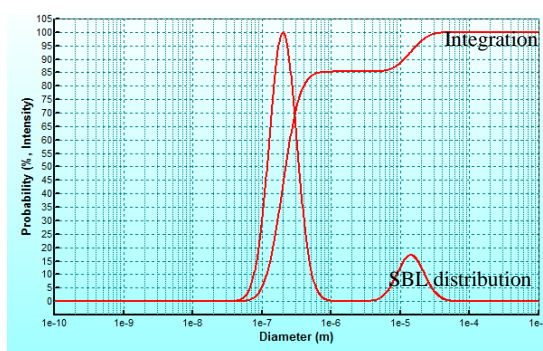
شکل ۲- الف) XRD نمونه کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس

Fig. 2- a) XRD of Calcined sample at 400 ° C



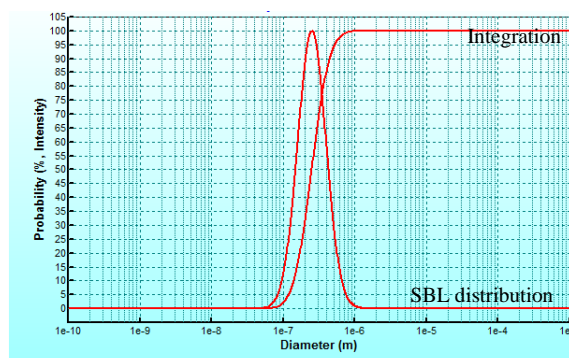
بررسی تأثیر دمای کلسینه کردن بر اندازه ذرات سنتز شده (Wee et al., 2019). با افزایش دمای کلسینه شدن، اندازه کریستال‌ها به علت رشد کریستال‌ها و به وجود آمدن خوشه‌های بزرگ‌تر، افزایش یافته است. در دماهای پایین‌تر کلسینه شدن، به علت حضور گروه‌های هیدروکسیل از رشد سریع کریستال‌ها جلوگیری می‌کند و افزایش اندازه ذرات با سرعت کمتری صورت می‌گیرد. در دماهای بالاتر، با افزایش دمای کلسینه شدن، رشد کریستال‌ها به علت وجود کریستال‌های آگلومره شده بیشتر با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد (Wee et al., 2019).

شکل ۳ (الف، ب، ج)، اندازه ذرات را با استفاده از آزمون DLS در دماهای کلسینه شدن ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات آنها به ترتیب ۲۲۲، ۲۵۲ و ۴۴۹ نانومتر اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج حاصل از آزمون DLS، اندازه ذرات نانومتری است و می‌توان گفت نانوسیلیکا سنتز شده است. دما نقش مهمی در تعیین اندازه ذرات و شکل حفره‌های نانوذرات سیلیکا دارد (Wee



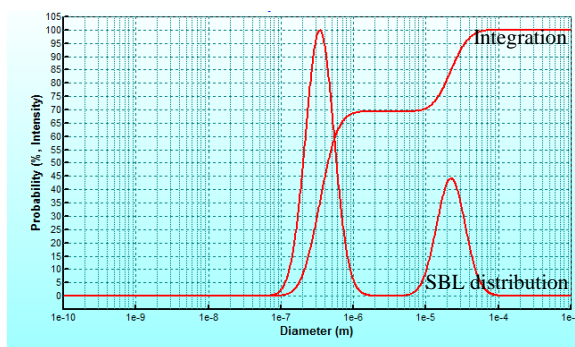
شکل ۳ - الف) گراف آزمون DLS برای دمای کلسینه شدن ۴۰۰ درجه سلسیوس

Fig 3- a) DLS test graph for calcination temperature of 400 ° C



شکل ۳ - ب) گراف آزمون DLS برای دمای کلسینه شدن ۶۰۰ درجه سلسیوس

Fig 3- b) DLS test graph for calcination temperature of 600 ° C



شکل ۳- ج) گراف آزمون DLS برای دمای کلسینه شدن ۸۰۰ درجه سلسیوس

Fig 3- c) DLS test graph for calcination temperature of 800 ° C

پوسته شلتوک را افزایش داد. بزرگ شدن حفره‌های نانوذرات سیلیکا باعث ایجاد فضای کافی در به دام انداختن ترکیبات زیست فعال در حین نانوریزپوشانی می‌شود (Raja, 2019). نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس، نسبت به نمونه کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس، دارای قطر حفره بزرگ‌تر است. اختلاف بین ناحیه سطح ویژه آنها ناچیز است. به همین علت نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به عنوان نمونه بهینه در نانوریزپوشانی در نظر گرفته شد.

بررسی دمای کلسینه کردن روی تخلخل نانوذرات سیلیکا

با توجه به ویژگی‌های مربوط به تخلخل نانوذرات سیلیکا در دماهای مختلف کلسینه شدن (جدول ۴)، نمونه‌ها به جز نمونه کلسینه شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس در محدوده مواد متخلخل هستند^{۱۵} (Suttiruengwong *et al.*, 2010). ناحیه سطح ویژه^{۱۶} و حجم حفره کلی^{۱۷} نمونه‌ها با افزایش دمای کلسینه شدن به علت افزایش اندازه ذرات و درجه آگلومره شدن، کاهش یافته است. علاوه بر این، ناحیه سطح ویژه برای نمونه‌ها وقتی دما از ۶۰۰ به ۸۰۰ درجه سلسیوس می‌رسد به علت اینکه هیدروکسید سیلیس در اثر برقراری پیوند شیمیایی با آب تبدیل به اکسید سیلیس می‌شود، به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. ناحیه سطح ویژه از ۵۲/۰۱۹ متر مربع بر گرم در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به ۱۲/۳۲ متر مربع بر گرم در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافته است (Gaber *et al.*, 2014). از طرفی دیگر، گلیسرول به علت داشتن سه گروه هیدروکسیل قطبی به عنوان قالب در فرآیند سنتز نانوذرات سیلیکا به کار رفته است و با استفاده از گلیسرول و قرار گرفتن آن در داخل حفره‌های سیلیکا می‌توان اندازه منافذ سیلیکای حاصل از

¹⁷ Total pore volume

وقتی قطر حفره بین ۲-۵۰ نانومتر است، در محدوده مواد متخلخل قرار می‌گیرد.

¹⁶ Specific surface area (a_{BET})

جدول ۴ - ویژگی‌های مربوط به تخلخل نانوذرات سیلیکا در دماهای مختلف کلسینه شدن

Table 4- Properties related to porosity of silica nanoparticles at different calcination temperatures

دمای کلسینه کردن (درجه سلسیوس) Temperature of calcination (°C)	دمای گلیسرول (درجه سلسیوس) Temperature of glycerol (°C)	ناحیه سطح ویژه (متر مربع بر گرم) as,BET [m ² g ⁻¹]	حجم حفره کلی (سانتی متر مکعب بر گرم) Total pore volume (p/p ₀ =0.990) [cm ³ g ⁻¹]	میانگین قطر حفره (نانومتر) Average pore diameter (nm)
400	200	52.019	0.2726	19.157
600	200	51.653	0.2474	24.774
800	200	12.3292	0.097048	72.843

سلسیوس تا ۶۰۰ درجه سلسیوس، درصد سیلیکا از ۹۲/۴ درصد تا ۹۴/۰۷ درصد افزایش یافت. درصد سیلیکا در نمونه‌های سنتز شده در دمای کلسینه شدن ۴۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس کمتر بود. نتایج XRD حاکی از آن بود که با افزایش دمای کلسینه شدن، زاویه 2θ کمتر می‌شود و از حالت بی‌شکل به سمت کریستالی سوق پیدا می‌کند. در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس، پیک سیلیکا در زاویه 2θ = 22.5 در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس 2θ = 20 و در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس 2θ = 21 بود. بر اساس زاویه 2θ، نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس به صورت بی‌شکل بود. در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، سیلیکا از حالت بی‌شکل خارج شد. نتایج حاصل از آزمون DLS نشان داد که با افزایش دمای کلسینه شدن، اندازه ذرات بزرگ‌تر می‌شود، به طوری که اندازه ذرات در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس، ۲۲۲ نانومتر، در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس، ۲۵۲ نانومتر و در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، ۴۴۹ نانومتر می‌شود. در دماهای بالاتر با افزایش دمای کلسینه شدن، رشد کریستال‌ها به علت وجود کریستال‌های آگلومره شده بیشتر با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد. طبق نتایج به دست آمده از آزمون تخلخل سنجی (BET)، با افزایش دمای کلسینه شدن ناحیه سطح ویژه کمتر شد. ناحیه سطح ویژه از ۵۲/۰۱۹ متر مربع بر گرم در

تعیین نمونه بهینه نانوذرات متخلخل سنتز شده

با توجه به آزمون‌های صورت گرفته، نمونه نانوذرات متخلخل سیلیکای سنتز شده در دمای کلسینه‌سازی ۶۰۰ درجه سلسیوس و دمای گلیسرول ۲۰۰ درجه سلسیوس به عنوان نمونه بهینه به علت داشتن بالاترین درصد سیلیکا، داشتن تخلخل مناسب و اندازه ذرات کوچک‌تر در نظر گرفته شد. نمونه سیلیکای کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و دمای گلیسرول ۲۰۰ درجه سلسیوس، با بالاترین درصد خلوص (حاوی ۹۴/۰۷ درصد سیلیکا) نسبت به دو دمای ۴۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس و ساختار بی‌شکل (2θ = 22)، به عنوان نمونه مناسب در نظر گرفته شد. اندازه ذرات اندازه‌گیری شده با استفاده از DLS، ۲۵۲ نانومتر و ناحیه سطح ویژه آن ۵۱/۶۵۳ متر مربع بر گرم است.

نتیجه‌گیری

با استفاده از پسماند صنعت شالیکوبی به نام پوسته شلتوک، نانوذرات متخلخل سیلیکا با روش تجزیه حرارتی با هدف به‌کارگیری این نانوحامل در نانوریزپوشانی ترکیبات زیست فعال غذایی سنتز شد. این روش، برای حل مشکلات ناشی از دفن و سوزاندن پوسته شلتوک و آلودگی‌های حاصل از آن به کار گرفته شد. در سنتز نانوذرات متخلخل سیلیکا، با افزایش دمای کلسینه شدن از ۴۰۰ درجه

دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به ۱۲/۳۲ متر مربع بر گرم در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس دارای قطر حفره بزرگتر (۲۴/۷ نانومتر) نسبت به نمونه کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس (۱۹/۱۵ نانومتر) است. اختلاف بین ناحیه سطح ویژه آنها ناچیز بود. بزرگ شدن حفره‌های نانوذرات سیلیکا باعث ایجاد فضای کافی در به دام انداختن ترکیبات زیست فعال در حین نانوریزپوشانی می‌شود. در نتیجه، نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به علت داشتن بالاترین درصد سیلیکا، ساختار بی‌شکل، اندازه مناسب ذرات و قطر حفره‌های مناسب در محدوده مواد متخلخل به عنوان نمونه بهینه در نظر گرفته شد.

قدردانی

این مقاله، از پایان‌نامه کارشناسی ارشد مصوب و دفاع شده دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان استخراج شده است. از تمامی کسانی که در نوشتن این مقاله یاری رسانده‌اند سپاسگزارم.

تعارض منافع

نویسندگان در خصوص انتشار مقاله ارائه شده به طور کامل از سوء اخلاق نشر، از جمله سرقت ادبی، سوء رفتار، جعل داده‌ها و یا ارسال و انتشار دوگانه، پرهیز نموده‌اند و منافعی تجاری در این راستا وجود ندارد.

مراجع

- Acosta Romero, C. 2018. Essential oil components encapsulated in mesoporous silica supports: a bioactive properties evaluation and toxicological approach. Doctoral dissertation. Universitat Politècnica de València.
- An, D., Guo, Y., Zhu, Y. and Wang, Z. 2010. A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas. *Chemical Engineering Journal*. 162(2): 509-514.
- Ashraf, M. A., Khan, A. M., Sarfraz, M. and Ahmad, M. 2015. Effectiveness of silica based sol-gel microencapsulation method for odorants and flavors leading to sustainable environment. *Frontiers in Chemistry*. Vol. 3. Article 42: 1-15.
- BernArDOS, A. and KourimsKá, L. 2013. Applications of mesoporous silica materials in food - a review. *Czech Journal of Food Sciences*. 31(2): 99-107.
- Chanphrom, P. 2007. Antioxidants and antioxidant activities of pigmented rice varieties and rice bran. Doctoral dissertation. Mahidol University.
- Diénert, F. and Wandenbulcke, F. 1923. Sur le dosage de la silice dans les eaux. *CR Acad. Sci., Paris*, 176, 1478-1480.
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg A. E. and Franson M. 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association. Inc., Washington, DC.
- Gharayloo D. and Moraddeh S. 2015. Sample preparation techniques in DLS. *Iranian Journal of Laboratory Knowledge*. 3(3):7- 2538-3450. (in Persian)
- Fan, J., Yu, C., Gao, F., Lei, J., Tian, B., Wang, L., Luo, Q., Tu, B., Zhou, W., and Zhao, D. 2003. Cubic mesoporous silica with large controllable entrance sizes and advanced adsorption properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(27): 3146-3150.

- Gaber, A., Abdel-Rahim M., Abdel-Latief A. and Abdel-Salam M. N. 2014. Influence of calcination temperature on the structure and porosity of nanocrystalline SnO₂ synthesized by a conventional precipitation method. *Int J Electrochem Sci* 9(1): 81-95.
- Gholami, T., Bazarganipour, M., Salavati-Niasari, M., and Bagheri, S. 2015. Photocatalytic degradation of methylene blue on TiO₂@SiO₂ core/shell nanoparticles: synthesis and characterization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26(8): 6170-6177.
- Gu, S., Zhou J., Luo Z., Wang Q. and Ni, M. 2013. A detailed study of the effects of pyrolysis temperature and feedstock particle size on the preparation of nanosilica from rice husk. *Industrial crops and products*. 50: 540-549.
- Ha, C. T., Lien N. T. H., Anh, N. D. and Lam, N. L. 2017. Development of natural anthocyanin dye-doped silica nanoparticles for pH and borate-sensing applications. *Journal of Electronic Materials*. 46(12): 6843-6847.
- Hematkhah, H. 2019. Iran ranks 28th in rice production in the world, Research Report No. 84178961, irna.ir/news. (in Persian)
- Hu, G., Huang S., Cao S. and Ma Z. 2009. Effect of enrichment with hemicellulose from rice bran on chemical and functional properties of bread. *Food Chemistry*, 115(3): 839-842.
- Janatova, A., Bernardos, A., Smid, J., Frankova, A., Lhotka, M., Kourimská, L., Pulkrabek, J. and Kloucek, P. 2015. Long-term antifungal activity of volatile essential oil components released from mesoporous silica materials. *Industrial Crops and Products*. 67: 216-220.
- Khodam, F. 2018. X-ray diffraction (XRD) spectroscopy. New approaches in Iranian scientific laboratories. 2 (4): 11-19. (in Persian)
- Krishnarao, R., Subrahmanyam, J. and Kumar, T. J. 2001. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. *Journal of the European Ceramic Society*. 21(1): 99-104.
- Lakkis, J. M. 2007. Encapsulation and controlled release technologies in food systems. Wiley Online Library. 113-133.
- Lee, B., Ma, Z., Zhang, Z., Park, C. and Dai, S. 2009. Influences of synthesis conditions and mesoporous structures on the gold nanoparticles supported on mesoporous silica hosts. *Microporous and Mesoporous Materials*. 122(1-3):160-167.
- Liou, T.-H. and Yang, C.-C. 2011. Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. *Materials science and engineering*. 176(7):521-529.
- Mahmud, M. S., Daud, F. D. M., Sariffudin, N., Mohd Zaki, H. H., Nordin, N. H. and Mohammad, N. F. 2022. High Purity Nano-Silica from Rice Husk Ash (RHA) via Chemical Method as Additive/Stabilizing Agent for CO₂ Capture Application. *Key Engineering Materials, Trans Tech Publ*. 908: 373-378
- Majumdar, C., Sharma, M. and Soni, G. 2014. The simple unconventional method to extract amorphous silica from rice husk. *Bio Resource Technology*.
- Musić, S., Filipović-Vinceković, N. and Sekovanić, L. 2011. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian journal of chemical engineering*. 28(1): 89-94.
- Nassar, M. Y., Ahmed, I. S. and Abo-Raya, M. A. 2019. A facile and tunable approach for synthesis of pure silica nanostructures from rice husk for the removal of ciprofloxacin drug from polluted aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*. 282: 251-263.

- Noushad, M., Ab Rahman, I., Husein, A., Mohamad, D. and Ismail, A. R. 2012. A simple method of obtaining spherical nanosilica from rice husk. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*. 2(2): 141-143.
- Rahman, I. A. and Padavettan, V. 2012. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. *Journal of Nanomaterials*.
- Raiesi, F., Razavi, H., Hojjatoleslami, M., and Keramat, J. 2013. Production of healthy orange drink using rice bran extract. *Iranian Journal of Nutrition Sciences and Food Industry*. 7 (4): 45-53. (in Persian)
- Raja, S. L. 2019. Improving Porosity of Glycerol-plated Silica from Rice Husk Silica. *Journal of Chemical Natural Resources*. 1(2): 88-97.
- Sánchez-Flores, N. A., Pacheco-Malagón, G., Pérez-Romo, P., Armendariz, H., Guzmán-Castillo, M. de L., Saniger, J. M. and Fripiat, J. J. 2007. Mesoporous silica from rice hull ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. International Research in Process, Environmental and Clean Technology*. 82(7): 614-619.
- Shahbandeh, M. 2021, Rice - statistics and facts, Research Report No.1443, [statista.com/topics/rice/](https://www.statista.com/topics/rice/). (in Persian)
- Setyawan, N. and Yuliani, S. 2021. Synthesis of silica from rice husk by sol-gel method. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing. 733(1): 012149.
- Sungsopha, J., Moonngarm, A. and Kanesakoo, R. 2009. Application of germination and enzymatic treatment to improve the concentration of bioactive compounds and antioxidant activity of rice bran. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 3(4): 3653-3661.
- Suttiruengwong, S., Puathawee, P. and Chareonpanich, M. 2010. Preparation of mesoporous silica from rice husk ash: Effect of depolymerizing agents on physico-chemical properties. *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications Ltd. 93:664-667.
- Thommes, M., Instruments, Q. and Boynton Beach, F. 2006. Aspects of a novel method for the pore size analysis of thin silica films based on krypton adsorption at liquid argon temperature. *Annual Meeting*.
- Todkar, B. S., Deshmukh, S. and Deorukhka, O. 2016. Extraction of silica from rice husk. *International Journal of Engineering Research and Development*. 12(3): 69-74.
- Tung-Whei Chow, D., and Robinson, R. J. 1953. Forms of silicate available for colorimetric determination. *Analytical Chemistry*. 25(4): 646-648.
- Wang, S. 2009. Ordered mesoporous materials for drug delivery. *Microporous and mesoporous materials* 117(1-2): 1-9.
- Wang, W., Martin, J. C., Zhang, N., Ma, C., Han, A., & Sun, L. 2011. Harvesting silica nanoparticles from rice husks. *Journal of Nanoparticle Research*. 13: 6981-6990.
- Wee, N. N. A. N., Samsuri, A., Latif, M. N. and Yunus, W. M. Z. W. 2019. Synthesis of silica from rice husk using acid pretreatment and its characterization. *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing.
- Yuliani, S., Bhandari, B., Rutgers, R. and Arcy, B. D. 2004. Application of microencapsulated flavor to extrusion products. *Food Reviews International*. 20(2): 163-185.

Zarei, V., Emamzadeh, A. and Nasiri, A. 2018. Synthesis of amorphous silica nanoparticles from natural materials and its application in drilling fluid for stabilization of Chilean layers. *Petroleum Research*. 27 (6-96): 18-31. (in Persian)

Zuidam, N. J. and Nedović, V. 2010. *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing*. Vol. 410. New York, NY, USA: Springer.

Original Research

Synthesis of Mesoporous Silica Nanoparticles from Rice Husk by the Thermal Degradation Method

Fatemeh Erami, Seid Mahdi Jafari*, Aman Mohammad Ziaifar, and Mohammad Ghorbani

* Corresponding author: Professor, Department of Food Materials and Process Design Engineering, Faculty of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

Email: Smjafari@gau.ac.ir

Received: 13 November 2021 Accepted: 23 May 2023

[http://doi: 10.22092/FOODER.2023.356712.1319](http://doi.org/10.22092/FOODER.2023.356712.1319)

Abstract

Rice is one of the essential food items; the agricultural residue obtained from it is rice husk. Most of the rice husk ash (87-98%) is composed of silica. Application of rice husk as a raw material for the synthesis of silica, compared to other methods, reduces environmental pollution and energy consumption. It is also economically viable due to its low cost. Silica is used as a nanocarrier in the nanoencapsulation of bioactive and pharmaceutical compounds due to its unique properties, such as its high specific surface area and uniform porosity. For this purpose, mesoporous silica nanoparticles were synthesized from rice husk by heat degradation at three calcination temperatures of 400, 600, and 800°C and glycerol mixing temperatures of 200, 225, and 250°C. Calcined silica at 600°C and 200°C glycerol were considered the optimal samples. This sample had a high purity (containing 94.07% silica) and an amorphous structure ($2\theta=22$). The response surface method (RSM) was used to determine the optimal sample. Moreover, its particle size was 252 nm, as determined by dynamic light scattering. In addition, its specific surface area was high (51.653 m² g⁻¹).

Keywords: Rice husk, Mesoporous silica nanoparticles, Calcination