نهمین کنگره ملی مهندسی ماشین‌های کشاورزی
(مکانیک بیوسیستم) و مکانیزاسیون
پردیس کشاورزی و منابع‌طبیعی دانشگاه تهران
۲ و ۳ اردیبهشت ۱۳۹٤ – کرج

تولید نانو ذرات سیلیکا با استفاده از خاکستر پوسته برنج

هومن شریف نسب[۱]، سعیده باقرالهاشمی[۲*]

۱– عضو هیات علمی موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، کرج، ایران

۲– دانشجوی کارشناسی ارشد ،دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نور، گروه مکانیک ، نور، ایران

ایمیل مکاتبه کننده: s.hashemi2202@yahoo.com

چکیده

سیلیس (دی اکسید سیلیسیم) با فرمول شیمیایی SiO_2 فراوان ترین ماده معدنی در دنیا است. شکل طبیعی آن در طبیعت عمدتاً به صورت شن یا کوارتز یافت می شود. موجودات زنده از جمله گیاهان نیز منبع سرشار این ساختار معدنی به شمار می آیند. در دهه های اخیر با ظهور نانوفناوری در بخش های علمی و صنعتی دنیا نانوذرات سیلیس نیز کاربردهای جدیدی پیدا کرده اند. صنایع شیمیایی، صنایع نساجی، صنایع بسته بندیی، زیست فناوری، کشاورزی و پزشکی از دیگر تازه واردین به این حوزه هستند. پوسته و کاه برنج منابعی سرشار از مواد معدنی هستند. در ساختار پوسته تر برنج بیش از ۲۰ درصد سیلیکا وجود دارد (معادل حدود ۹۰ درصد از جزء معدنی پوسته). پوسته برنج به طور متوسط حدود ۲۰ درصد وزن شلتوک را شامل می شود. البته این مقدار با توجه به نوع رقم متفاوت است. استخراج نانوسیلیس از این منبع در ساختار نانومتری، با توجه به قیمت مناسب و بازار مصرف بزرگ آن، می تواند ارزش افزوده بسیار زیادی را برای محصول برنج ایجاد نماید. در این مقاله با استفاده از روش احیای شیمیایی، نانوذرات سیلیس آمورف با اندازه متوسط ٦۰ نانومتر تولید شد. خاکستر زایدات برنج به عنوان پیش ماده در نظر گرفته شد. جهت انجام آنالیز طیف سنجی مادون قرمز از دستگاه FT-IR ، جهت شناسایی فازی از دستگاه پراش پرتو ایکس، برای تعیین آنالیز عنصری دستگاه طیف سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی ICP MS و EDAX به کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: نانوسیلیکا، پوسته برنج، خاکستر پوسته برنج (RHA)

مقدمه

برنج یکی از محصولات غذایی عمده در جهان است. بر اساس گزارش رسمی FAO [۱] (FAO rice market monitor report,2013) در سال ۲۰۱۲ میزان تولید جهانی آن بالغ بر ۷۳۰/۲ میلیون تن بوده است. تولید این محصول منجر به تولید مقادیر فراوانی از پسماند به نام پوسته برنج (RH)[۲] می شود که در واقع محصول جانبی فرآوری چند مرحله ای برنج است. پوسته برنج از آنجائیکه تقریباً یک پنجم تولید ناخالص سالیانه برنج در جهان را به خود اختصاص می دهد بسیار حائز اهمیت می باشد (Rahman, IA, Ismail, J, Osman, H,1997). به ازای هر ۱۰۰۰ کیلوگرم برنج، حدود ۲۲۰ کیلوگرم (۲۲٪) پوسته تولید می شود. که در اثر سوزاندن این مقدار پوسته حدود ۵۵ کیلوگرم (۲۵٪) خاکستر پوسته برنج (RHA)[۳] حاصل می شود. همچنین در میان محصولات کشاورزی، تولید برنج در آسیا به دلیل اینکه تنها محصول غذایی است که در طی فصول بارانی در مناطق گرمسیری می تواند رشد کند، بسیار برجسته است. در حال حاضر بخش اعظم این مقدار عملاً مورد استفاده قرار نگرفته و سبب بروز مشکلات زیست محیطی شده است. به عنوان مثال سوختن یک تن پوسته برنج در مزارع سبب نشر حدود ۰/۱۵ کیلوگرم گاز CO_2 می شود. یا هنگامی که یک تن پوسته برنج بر روی زمین باقی می ماند و به صورت طبیعی تجزیه می شود تقریباً ۰/۰۹ کیلوگرم گاز متان (CH_4) تولید می کند (Umeda, J. and K. Kondoh,2010). از نقطه نظر استفاده از پوسته و کاه برنج به عنوان منابع سوختی، این مواد به عنوان مواد زیست توده مفیدی به شمار می روند (Liu, Y., et al.,2012). این امر به این دلیل است که ٦۵ تا ۷۵ درصد وزنی پوسته و کاه را مواد آلی پلی ساکاریدی از قبیل سلولز و همی سلولز تشکیل می دهد و آنها را به منابع سوختی مفیدی برای تولید انرژی بدل می کند (Liou, T.-H. and C.-C. Yang,2011). افزایش قیمت سوخت های فسیلی صنایع را مجبور به یافتن سوختی جایگزین کرده است. پوسته برنج به عنوان گزینه ای مناسب و با قیمت پایین برای صنایع کوچک در نزدیکی برنج کوبی ها درآمده است. همچنین پوسته برنج جایگزین چوب و ذغال برای مصارف محلی شده است.

دلیل عمده در کاربرد محدود پوسته برنج، میزان بالای سیلیکای آن است. وجود ۲۲ درصد سیلیکا در پوسته برنج مانع مصرف آن توسط انسان و به عنوان علوفه برای احشام می شود. تولید مقدار زیادی خاکستر، سوختن ناقص و راندمان پایین سبب نشر میزان بالایی دود می شود. انهدام خاکستر تولید شده و پوسته ای که به صورت ناقص سوخته منجر به خطرات و معضلات زیست محیطی می گردد. به همین دلیل تحقیقات گسترده ای به منظور یافتن کاربرد جدید و مهمی برای این آلاینده (خاکستر پوسته برنج) انجام شده است.

به دلیل نیاز به ذخیره سازی انرژی و منابع، تلاش ها برای سوزاندن پوسته برنج تحت شرایط کنترل شده و به منظور تولید خاکستر و کابرد آن در ساخت و ساز، به صورت نیمه هادی، کامپوزیت و مواد ساینده در حال انجام است (Zhang, MH, Malhotra, VM,1996- Barkakati, P, Bordoloi, D, Borthakur,1994). همچنین خاکستر، یک کاتالیست فعال و یک پایه کاتالیست خوب به دلیل دارا بودن مساحت سطحی بالا می باشد (Sun, L, Gong, K,2001).

[۱] Food and Agriculture Organization

[۲] Rice husk

[۳] Rice husk ash

مواد و روش‌ها

در این پروژه ابتدا به شناسایی اقلام مناسب برای آزمایش پرداخته می‌شود. مطالعات اولیه نشان می‌دهد که حداقل یک رقم پرمحصول و یک رقم محلی باید مورد مطالعه قرار بگیرد. سپس با استفاده از عملیات حرارتی در معرض گازهای مختلف خاکستر پوسته وکاه برنج تهیه خواهد شد. هدف پیرولیز مواد اولیه و استخراج خاکستر آن در بهترین شرایط است. نمونه-های تولید شده خصوصیت سنجی می‌شوند تا اثر عملیات حرارتی در شرایط مختلف بر آنها مورد مطالعه قرار گیرد. خاکستر باقیمانده در محلول وارد محلول سود می‌شود. سیلیس موجود جدا شده و تشکیل سیلیکات سدیم می‌دهد. با جدا سازی و تیتر کردن سود سیلیس حاصل خواهد شد. سیلیس حاصل توسط اسید کلریدریک شسته شده و تخلیص می‌گردد. با تکرار حل آن در سود و تیتراسیون در شرایط کنترل شده و با سورفکتانت مناسب نانوذرات سیلیس حاصل خواهد شد. این نانوذرات سپس به روش مناسب از سیستم استخراج خواهد شد.

مواد اولیه و تجهیزات

به منظور خاکستر کردن پوسته برنج از کوره مدل آذر با اتمسفر هوا ساخت ایران استفاده شد. جهت انجام آنالیز طیف سنجی مادون قرمز از دستگاه FT-IR مدل Bruker Tensor 27 ، جهت شناسایی فازی از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل GNR Explorer مجهز به لامپ پرتو ایکس Cu Kα و با نرخ اسکن ۲ °/min استفاده گردید ، برای تعیین آنالیز عنصری دستگاه طیف سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی ICP MS (ELAN DRC-e) و EDAX (new XL-30) به کار گرفته شد. آماده سازی نمونه سیلیکا با هضم آن در اسید هیدروفلوئوریک (HF) و اسید نیتریک (HNO_3) انجام شد. برای مشاهده ساختار ذرات، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. به منظور جلوگیری از به هم چسبیدن و توده‌ای شدن مقدار کمی از نمونه درون استن ریخته شد و به مدت ۱۰ دقیقه التراسونیک شد. و یک لایه بسیار نازک از طلا جهت افزایش هدایت نمونه روی آن نشانده شد.جهت شستشوی پوسته خاکستر شده و حذف یون‌های فلزی از اسید کلریدریک (Merck) استفاده شد و برای سنتز نانوذرات سیلیکا NaOH ، NH_4OH و H_2SO_4 (Merck) استفاده گردید.

خاکستر کردن پوسته برنج

پوسته برنج ابتدا به طور کامل با آب مقطر و به منظور حذف خاک و زواید خیس شده و شسته شد. سپس پوسته خشک شده در دمای ۹۰ °C به مدت ۱۰ ساعت در آون خشک شد. به منظور تعیین بهترین دما و زمان برای خاکستر کردن پوسته برنج و بدست آوردن بیشترین میزان سیلیسیم در نمونه پوسته برنج، ۲ گرم پوسته برنج در دماهای ٦۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد و در مدت زمان ۱ و ۳ ساعت در کوره و با شیب حرارتی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه قرار داده شد. پس از اتمام عملیات حرارتی پودر سفید رنگی از همه نمونه ها بر جای ماند. میزان این پودر در نمونه به قرار زیر است (جدول ۱).

جدول ۱– میزان خاکستر بر جای مانده از پوسته برنج حرارت داده شده در دماها و زمان‌های مختلف

دمای خاکستر کردن (°C)	۷۰۰		٦۰۰	
زمان خاکستر کردن (ساعت)	۳	۱	۳	۱
وزن اولیه پوسته برنج (گرم)	۲	۲	۲	۲
وزن خاکستر پوسته برنج(گرم)	۰/٤۲	۰/٤۲	۰/٤۲	۰/٤۲

بر اساس جدول بالا میزان خاکستر بر جای مانده در تمام نمونه‌ها با هم برابر است. میزان کاهش وزن نمونه پوسته برنج برابر با ۷۹٪ می‌باشد.

اسید شویی خاکستر پوسته برنج

ناخالصی‌های فلزی اثر قابل توجهی بر کیفیت سیلیکای تولید شده از پوسته برنج دارند. بنابراین به منظور حذف موثر این یونها و حصول پودر سیلیکا با خلوص بالا پوسته برنج را با یک محلول اسیدی مناسب تحت عمل قرار می‌دهند. فرآیند تجزیه حرارتی علاوه بر اسید شویی سبب حذف ناخالصی‌های فلزی می‌شود. در این فرآیند احتمالاً ناخالصی‌های فلزی به همراه گازهای فرار در حین تجزیه حرارتی حمل می‌شوند. بر طبق مراجع خلوص محصول تا حد زیادی به نوع مواد شیمیایی مورد استفاده بستگی دارد و در تمام موارد اسید کلریدریک به عنوان بهترین گزینه برای شستشو و حذف ناخالصی‌ها انتخاب شده است و در این تحقیق نیز از اسید کلریدریک استفاده شد.

بدین منظور یک گرم از پوسته برنج خاکستر شده در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۳ ساعت در یک بشر شیشه‌ای ریخته شد و به آن ۵۰ cc اسید کلریدریک (HCl) یک مولار افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰°C تحت چرخش قرار گرفت. پس از طی شدن زمان پوسته برنج با آب مقطر گرم و به کمک سانتریفوژ (۲۰۰۰ دور در دقیقه) تا رسیدن به pH= ۷ شسته شد. پس از شستشو باقیمانده در آون با دمای ۹۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. محصول به دست آمده پس از خشک شدن توزین گردید. وزن محصول خشک شده ۰/۹۳٦ گرم به دست آمد که این کاهش وزن به خروج یون‌های فلزی که در حین اسید شویی خارج شده‌اند و هدر رفت نمونه در حین شستشو نسبت داده می‌شود. محصول به دست آمده رنگی سفید داشت. در این مرحله (پس از حذف اجزای آلی و یون‌های فلزی) می‌توان میزان سیلیکای بدست آمده از پوسته برنج را بدست آورد که معادل ۱۹/٦۵٪ می‌باشد.

استخراج سیلیکا

نمونه‌ای متشکل از ۲۰ گرم خاکستر پوسته برنج به همراه ۱٦۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکساید ۲,۵ مولار همزده می‌شود. محلول را در یک بشر در بسته به مدت ۳ ساعت تحت چرخش یکنواخت حرارت داده و فیلتر می‌کنیم. باقیمانده را با ٤۰ میلی لیتر آب مقطر داغ می‌شوییم. محلول شفاف و بی رنگ حاصله را تا رسیدن به دمای اتاق و خنک شدن کنار می-

گذاریم و پس از آن H_2SO_4 با غلظت ۱۰ مولار را تحت چرخش یکنواخت و تا رسیدن pH آن به ۲ به آن می‌افزاییم. سپس NH_4OH را تا رسیدن pH به ۸,۵ اضافه نموده و به مدت ۳ ساعت تا رسیدن به دمای محیط به حال خود رها می‌کنیم.

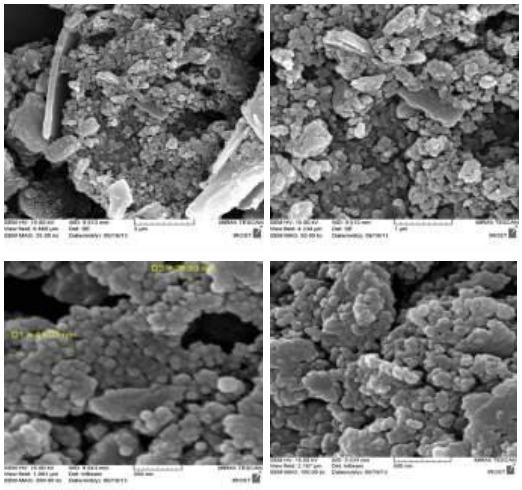
۲-٤- تولید نانوسیلیکا

نانو سیلیکا را با رفلاکس محلول سیلیکای استخراج شده‌ی بالا با محلول HCl ٦ مولار به مدت چهار ساعت و سپس چندین بار شستشو با آب مقطر به منظور خروج اسید تولید شد. سپس آن در محلول ۲,۵ مولار سدیم هیدروکساید و در حال چرخش حل می‌شود. سپس H_2SO_4 را تا رسیدن pH آن به ۸ اضافه می‌کنیم. سیلیکای رسوب داده شده را چندین بار با آب مقطر گرم و به منظور حذف قلیا شسته و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ٤۸ ساعت در آون خشک می‌کنیم.

نتایج و بحث

بررسی ساختار خاکستر اسید شویی شده با کمک تصاویر SEM

شکل ۱ تصاویر SEM خاکستر اسید شویی شده را نشان می‌دهد. این تصاویر که در بزرگ نمایی‌های مختلف از نمونه گرفته شده‌اند مورفولوژی ذرات را به وضوح نشان می‌دهند. همانطور که در تصویر نشان داده شده ذرات کلوخه‌ای و به هم چسبیده هستند.

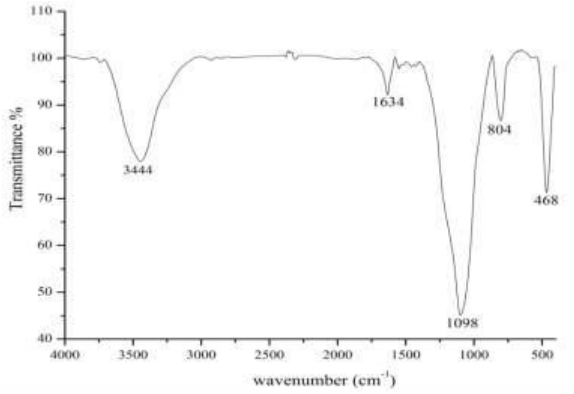


شکل ۱- تصویر SEM از خاکستر اسید شویی شده در بزرگ نمایی‌های مختلف

مشخصه یابی نانو سیلیکای تولید شده(آنالیز خواص فیزیکی و شیمیایی)

آنالیز FT IR

جهت شناسایی ترکیب آنالیز طیف سنجی مادون قرمز انجام گردید. این روش بر این اصل استوار است که پیوندهای شیمیایی مختلف در فرکانس خاصی که به نوع اتم‌های درگیر در پیوند مربوط است ارتعاش می‌نمایند و در واقع هر پیوندی بر اساس فرکانس ارتعاشی خاص خود شناسایی می‌شود. از نمونه‌ها به همراه پودر KBr قرص تهیه شد و قرص جهت آنالیز درون دستگاه قرار گرفت. شکل ۲ تصویر طیف FT IR نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد.

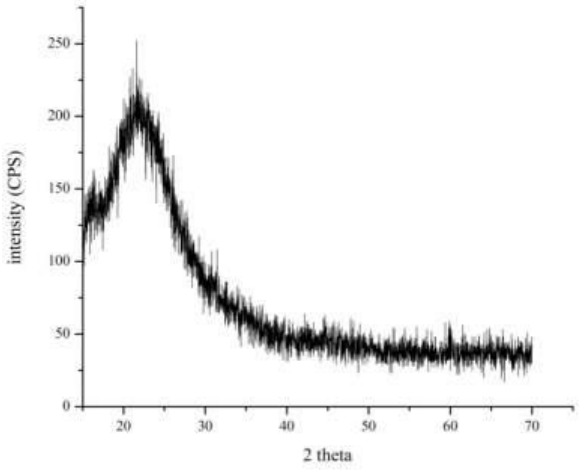


شکل ۲- طیف FT IR از نمونه پوسته برنج خاکستر شده و اسید شویی شده

همانطور که در شکل ۲ دیده می‌شود باندهای جذبی در ٤٦٨، ۸۰٤ و cm^{-1} ۱۰۹۸ در نتیجه ارتعاش‌های خمشی و کششی سیلیکا هستند. همچنین باندهای جذبی در ۳٤٤٤ وcm^{-1} ۱٦۳٤ به ترتیب به مدهای کششی و خمشی آب H-O-H جذب سطحی شده نسبت داده می‌شوند. وجود این پیک‌ها در طیف نشان دهنده اینست که پودر سفید رنگ سیلیکاست. وجود پیک‌های کوچک دیگر در طیف حاکی از وجود ناخالصی‌های فلزی به میزان بسیار ناچیز در نمونه است.

آنالیز XRD

تکنیک تفرق اشعه ایکس توانمندترین تکنیک برای شناسایی فاز بلوری مواد است. در این تکنیک بر اساس تابش پرتو ایکس به نمونه و به دست آوردن الگوی تفرق از نمونه و مقایسه آن با الگوهای مرجع فاز کریستالی مواد را می‌توان شناسایی کرد. مواد کریستالی دارای ساختار اتمی منظم و تکرار شونده هستند و الگوی تفرق آنها متشکل از چندین پیک تیز می‌باشد در حالیکه در مواد آمورف (بی شکل) هیچ گونه نظمی در نحوه قرار گیری اتم‌های نمونه وجود ندارد و الگوی تفرق اشعه ایکس آنها متشکل از یک پیک پهن می‌باشد. الگوی تفرق نشان داده شده در شکل ۳ پیک پهنی به مرکزیت $2\theta=22°$ نشان می‌دهد که این شکل نشان دهنده وجود یک ساختار آمورف (بی شکل) است و تایید کننده عدم وجود هر گونه ساختار کریستالی منظم است.



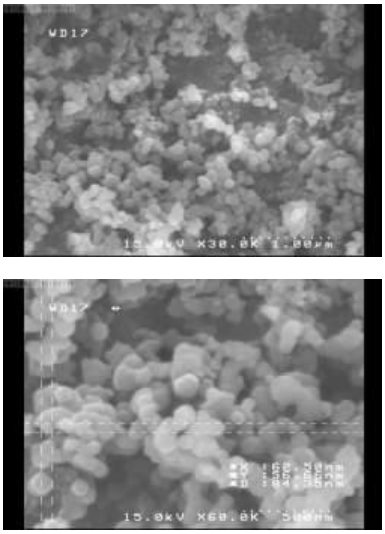
شکل ۳- الگوی تفرق اشعه ایکس از نمونه پوسته برنج خاکستر شده و اسید شویی شده

میزان ناخالصی‌های فلزی در سیلیکای تولید شده (آنالیز ICP MS)

وجود ناخالصی‌های فلزی در سیلیکا می‌توانند خصوصیات جذب سطحی آن را تغییر دهند. بنابراین خلوص سیلیکا در مشخصه یابی جذب سطحی نمونه بسیار مهم است. بر طبق مقالات ناخالصی‌های عمده در پوسته برنج عبارتند از کلسیم، پتاسیم و منیزیم و مقادیر بسیار اندک از فلزات. در این میان میزان کلسیم از بقیه بیشتر است. بجز کلسیم اکثر یون‌های فلزی در حین اسید شویی به میزان قابل توجهی حذف شده‌اند و مجموع ناخالصی‌های فلزی در نمونه سنتز شده ۰/۲۲۵۹ ٪ از نمونه را تشکیل می‌دهد.

تصاویر SEM از نانوسیلیکای تولید شده

تصاویر SEM نانوسیلیکای سنتز شده در شکل ٤ نشان داده شده است. همانطور که در تصاویر پیداست نانو ذرات پراکندگی خوب و شکلی کروی دارند و سایز آنها در حدود ٦۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ٤– تصاویر SEM از نانوذرات سیلیکای سنتز شده از خاکستر پوسته برنج

منابع و مآخذ

1. Barkakati, P. Bordoloi, D. Borthakur, P.C. 1994. Paddy husk as raw material and fuel for making Portland cement. Cem. Concr. Res. 24 , 613 ()
2. FAO. 2013. FAO rice market monitor report. Volume XVI - Issue No. 1
3. 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: B, 176(7): p. 521-529.
4. Liu, Y., et al. 2012. Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash. Journal of Cleaner Production, 32(0): p. 204-209
5. Rahman, I.A. Ismail, J. Osman, H. 1997. Effect of nitric acid digestion on organic materials and silica in rice husk. J. Mater. Chem.7, 1505.
6. Sun, L. Gong, K. 2001. Silicon-based materials from rice husks and their applications. Ind. Eng. Chem. Res. 40, 5861.

7. Umeda, J. and Kondoh, K. 2010. High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal. Industrial Crops and Products. 32(3): p. 539-544
8. Zhang, M.H. Malhotra, V.M. 1996. High-performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing material. ACI Mater. J. 93, 629.

Production of Silica nanoparticles using RHA

Abstract

Silica (silicon dioxide) with chemical formula SiO2 is the most abundant mineral in the world. It is naturally found in nature mainly as sand or quartz. Living organisms, including plants, are the rich source of this mineral structure. In recent decades, with the advent of nanotechnology in the world's scientific and industrial silica nanoparticles have also found new applications. Chemical industry, textile industry, packaging industry, biotechnology, agriculture and medicine are among the newcomers to this field. Husk and rice straw are a rich source of minerals. Rice in the husk is more than 20% silica (about 90% of the mineral component of the shell). Rice husk are included about 20% by weight of paddy. However, this amount varies according to the type. Extraction of Nano-silica from this source of nanostructures according to its large consumer market and suitable price can be cause a lot of added value to rice. In this paper, using chemical reclamation, amorphous silica nanoparticles with an average size of 60 nm were produced. Waste ash of rice was considered as the precursors. The FT-IR for the analysis of Infrared spectroscopy, X-ray diffraction for identifies the phase and ICP MS and EDAX to determine the elemental analysis Emission Spectrometer Inductively Coupled Plasma was used.

Keywords: Nano-silica, Rice husk, Rice husk ash (RHA)