

قابلیت‌های تولید نانوساختار سیلیسی از کلش برنج

امیرفرهنگ سروش^۱، جعفر ابراهیم‌پور کاسمانی^۲، سید رحمان جعفری پطرودی^۳

۱. دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه چوب و کاغذ، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه

۲. دانشیار گروه چوب و کاغذ، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه

۳. استادیار، گروه پالایش‌زیستی، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه شهیدبهشتی، زیراب، سوادکوه

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۴/۲۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۰۵

چکیده

هرساله حجم بسیار زیادی از کلش برنج پس از استحصال برنج به دلیل نبود استفاده مشخص سوزانده می‌شود، درحالی که امکان استفاده از این ضایعات برای تولید محصولاتی با ارزش افزوده زیاد با در نظر گرفتن مفهوم پالایش زیستی وجود دارد. این تحقیق با هدف بررسی استخراج سیلیس از کلش برنج *Oryza Sativa var Indica* به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ضایعات کشاورزی و تعیین قابلیت‌های آن برای تولید نانوساختار سیلیس انجام گرفت. بعد از شست‌وشو، خشک کردن و آسیاب کردن نمونه‌ها، بعضی از آنها به‌صورت جداگانه در شرایط اسیدشویی اسید سولفوریک و اسید کلریدریک با غلظت ۰/۵ مولار و به مدت ۳۰ دقیقه (با هم زدن یکنواخت) قرار گرفتند. سپس مقدار سیلیس نمونه‌های اسیدشویی شده و نمونه‌های بدون اسیدشویی در کوره با حرارت‌های ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت اندازه‌گیری شد. نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و فلورسانس پرتو ایکس، بیانگر وجود حداکثری سیلیس در خاکستر حاصل از کلش برنج بوده است. نتایج طیف‌سنجی‌ها نشان داد که درصد خلوص سیلیس در نمونه‌های با اسیدشویی، از نمونه‌های بدون اسیدشویی بیشتر است؛ این مقدار در نمونه‌های اسید کلریدریک بیش از ۹۶ درصد بود. نتایج بررسی روبشی گسیل - میدانی با میکروسکوپ الکترونی نیز متوسط اندازه نانوسیلیس کروی ۳۰ نانومتر را برای نمونه‌های بدون اسیدشویی و کمتر از ۱۲ نانومتر را برای نمونه‌های اسیدشویی شده تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی: اسید سولفوریک، اسید کلریدریک، خاکستر، کلش برنج، نانوسیلیس.

مقدمه

دارد [۱]. کلش برنج و کاه گندم با سهم ۵۱ درصدی، بیشترین سهم را در تولید خمیرکاغذ از گیاهان غیرچوبی دارند [۲]. دلیل این موضوع، دارا بودن مزایایی از جمله فراوانی، لیگنین کمتر، ساختار بازتر و استفاده از مواد شیمیایی و انرژی کمتر در طول فرایند پخت است. البته این منابع دارای معایبی از جمله مقدار خاکستر (سیلیس بیشتر) به‌ویژه در کلش برنج نسبت به چوب است که استفاده از آنها را در این صنایع با محدودیت‌هایی مواجه کرده است. البته این نکته

برنج (*Oryza Sativa*) بعد از گندم مهم‌ترین محصول زراعی و غذای بیش از نیمی از مردم جهان است. سطح زیر کشت برنج بعد از گندم در رتبه دوم است، ولی سهم آن از نظر کالری تولیدی از غلات دیگر بیشتر است. استان مازندران با ۲۳۷ هزار هکتار سطح زیر کشت برنج، مقام اول را در کشور

* نویسنده مسئول: تلفن: ۰۹۱۱۱۲۸۹۵۵۴

شایان ذکر است که در حال حاضر، تولید خمیر کاغذ از کلش برنج به‌واسطه وجود سیلیس محدودیت‌های زیادی ایجاد کرده است. به همین منظور، تحقیقاتی برای کاهش سیلیس موجود در لیکور سیاه انجام گرفته است. این مطالعات در سه بخش اصلاح نوع فرایندهای خمیرسازی جدید و بهره‌گیری از روش‌های سیلیس‌زدایی مناسب متمرکز شده‌اند [۱]. بنابراین اطلاع از ساختار و ویژگی‌های این مواد در استفاده مناسب‌تر از آنها به‌منظور کاربرد در صنایع خمیرکاغذ ضروری به‌نظر می‌رسد. سیلیس (SiO_2) دومین عنصر از نظر فراوانی در پوسته زمین است. این عنصر از مهم‌ترین مواد معدنی است که کاربردهای بسیار گسترده‌ای از قبیل شیشه‌سازی، تولید فیبرهای نوری، ساخت عایق‌های الکتریکی و حرارتی، ساخت جاذب‌ها و تولید محصولات دارویی دارد. برنج یکی از گیاهان دارای درصد زیاد سیلیس است که با جذب اسید مونو سالیسیلیک خاک از طریق ریشه‌ها، آن را به‌شکل پلیمری در ساقه، برگ، شاخه، گره و سبوس ذخیره می‌کند. مقدار سیلیس کلش برنج، علاوه بر نوع گونه برنج، شرایط جغرافیایی و شرایط برداشت، در بخش‌های مختلف گیاه برنج نیز متفاوت است و از پایین ساقه به‌سمت بالای آن افزایش می‌یابد [۱]. جعفری پطرودی و همکاران (۲۰۱۶) ضمن تحقیق درباره مقدار سیلیس کلش برنج، درصد سیلیس را در قسمت‌های مختلف ساقه شامل میان‌بند (۱۷/۲)، گره (۲۲)، خوشه (۱۳/۳)، غلاف یا برگ (۲۲) و کل ساقه (کلش) برنج (۱۸/۶) اعلام کرده‌اند [۱]. براساس گزارش سازمان FAO، مقدار تولید برنج در سال ۲۰۱۱ حدود ۴۷۵ میلیون تن و سهم ایران حدود ۳/۲ میلیون تن بوده است. مقدار تولید سالانه سبوس برنج حدود یک‌پنجم مقدار تولید برنج آن است [۲]، یعنی در ایران سالانه باید حدود ۶۴۰ هزار تن پوسته برنج تولید شود. در ضمن در این بین باید ضایعات کلش (ساقه) برنج را هم که بیش از یک میلیون و پانصد هزار تن [۱] است، به کل ضایعات این ماده اضافه کرد. استخراج سیلیس از زیست‌توده گیاهی غنی

از سیلیس مانند کلش و سبوس برنج در چند سال اخیر در جهان بسیار مورد توجه محققان در زمینه‌های مختلف تحقیقاتی قرار گرفته است [۳-۶]؛ اگرچه روش‌های مختلفی نیز برای تولید نانوسیلیس پیشنهاد شده است [۳-۷]. نانوسیلیس تولیدشده از سبوس برنج دارای ابعاد مختلف ضخامت ۳ نانومتر و قطر ۱۷۲ نانومتر [۳]، متوسط اندازه ذرات ۶۰ نانومتر [۴]، ذرات کروی به قطر ۵۰-۴۰ نانومتر [۵]، ذرات کروی به قطر ۳۰ نانومتر [۶] و ویژگی‌های مختلف [۷] بوده‌اند. همچنین بسته به روش‌های مختلف، تولید ویژگی‌های نانوسیلیس تولیدی به لحاظ سطح ویژه، ابعاد و خلوص متفاوت است [۷]. در ایران، کلش برنج پس از استحصال برنج به دلایل مختلف از قبیل از بین بردن آفات، دشواری و هزینه حمل بسیار زیاد سوزانده می‌شود و در چند سال اخیر مشکلات زیست‌محیطی بسیاری را نیز برای بعضی از مناطق جغرافیایی از جمله استان‌های مازندران و گیلان ایجاد کرده است. با عنایت به مشکلات موجود در استفاده از این ماده برای تولید خمیرکاغذ، تحقیق حاضر در نظر دارد که براساس مفهوم جدید پالایش زیستی، استفاده بهینه از این ماده را به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ضایعات کشاورزی برای تولید محصولات دارای ارزش افزوده زیاد معرفی کند. بنابراین به‌نظر می‌رسد که استخراج سیلیس از ساقه برنج با توجه به موارد ذکرشده می‌تواند جنبه اقتصادی هم داشته باشد. از آنجا که حجم بسیار زیادی از کلش برنج و سبوس ناشی از آن به‌دلیل نبود استفاده مشخص دور ریخته می‌شود، یکی از اهداف اصلی این تحقیق، استخراج سیلیس از این ضایعات کشاورزی و استفاده از قابلیت‌های آن برای تولید نانوسیلیس است.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی ماده اولیه

نمونه‌های کلش برنج از نوع *Oryza Sativa var Indica* به‌صورت کاملاً تصادفی در سال زراعی ۱۳۹۵ از شالیزارهای

زیر، بازده استخراج محاسبه شد.

$$(۱) \quad \text{جرم باقیمانده سیلیس} = 100 * \frac{\text{جرم اولیه برنج کلش}}{\text{جرم اولیه برنج کلش}}$$

اثبات وجود سیلیس در نمونه‌ها

برای اثبات وجود سیلیس در نمونه‌ها از سیستم طیف‌سنجی تفکیک انرژی پراش انرژی پرتو ایکس (Energy Dispersive X ray) یا EDX استفاده شد. این سیستم روی دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM از نوع Mira 3-XMU نصب شده بود. مقدار سیلیس موجود در نمونه‌ها با استفاده از استاندارد ASTM E 1621-13 و با بهره‌گیری از دستگاه طیف‌سنجی فلوروسانس پرتو ایکس XRF مدل XARL Perform اندازه‌گیری شد. در این روش نمونه‌های آسیاب‌شده با اندازه مش ۲۰۰ روی استوانه دستگاه قرار گرفتند. وزن از دست‌رفته (L.O.I) نمونه نیز براساس استاندارد ASTM D7348 - 13 اندازه‌گیری شد؛ به این ترتیب که نمونه به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد.

نحوه شناسایی نانوسیلیس در نمونه‌ها

برای مشاهده نانوسیلیس در نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Mira 3-XMU استفاده شد. آماده‌سازی نمونه‌ها با استفاده از پوشش‌دهی سطح آنها با لایه نازکی از طلا انجام گرفت. برای مطالعه کیفی نانوسیلیس، نمونه در بزرگنمایی‌های مختلف نظیر ۵، ۱۵، ۳۵، ۱۵۰ و ۳۵۰ هزار برابر تجزیه و تحلیل شد. برای اندازه‌گیری نانوسیلیس نیز دست‌کم ۶۰ نانوذره اندازه‌گیری شد.

کدگذاری نمونه‌ها

کدگذاری نمونه‌های کلش برنج و شرایط تیماری مختلف آن با استفاده از اسیدهای کلریدریک و سولفوریک در جدول ۱ به صورت واضح ترسیم شده است.

شهرستان سوادکوه استان مازندران جمع‌آوری شد. کلش برنج جمع‌آوری شده به صورت کامل و بدون غلاف یا برگ با مقدار مناسبی آب به منظور جداسازی شن، خاک و دیگر ناخالصی‌های محلول در آب شست‌وشو داده شد. سپس نمونه کلش برنج در هوای آزاد قرار داده شد تا به خوبی هواخشک شود. سپس نمونه‌ها به صورت مجزا به وسیله آسیاب چکشی خرد شدند. پودر کلش برنج عبوری از روش مش ۴۰ و باقی‌مانده روی مش ۶۰ در مراحل بعدی آزمایش استفاده شد. مواد اولیه آماده‌شده در بندهای یادشده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود.

اسیدشویی (پیش تیمار) نمونه‌های کلش برنج

کلش برنج با ویژگی‌های متفاوت تشریح شده در بندهای بالا به صورت جداگانه با اسیدهای معدنی غلیظ مانند اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریدریک ۰/۵ مولار با نسبت هشت (اسید) به یک (کلش برنج) به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در حمام آبی با دمای کنترل‌پذیر به همراه هم زدن یکسان و یکنواخت قرار داده شد. سپس به منظور قرار دادن نمونه در کوره، مواد اولیه تیمار شده با اسیدهای ذکر شده به صورت کامل روی قیف بوختر و با استفاده از کاغذ صافی بدون خاکستر تا رسیدن به pH خنثی با آب مقطر شست‌وشو داده شد و سپس هوا خشک شد.

تولید خاکستر از نمونه‌های کلش برنج

در این بخش نمونه‌های مختلف کلش برنج در درون آون با درجه حرارت ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت و کاملاً خشک شد و نیز در داخل کوره با حرارت غیرمستقیم در درجه حرارت‌های متفاوت ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت قرار داده شد و تغییر وزن ناشی از سوخته شدن مواد آلی در درجه حرارت‌های زیاد ارزیابی شد.

محاسبه بازده استخراج سیلیس

در این بخش پس از استخراج سیلیس با استفاده از فرمول

جدول ۱. شرایط تیماری مختلف و کد گذاری نمونه‌ها برای کلش برنج استفاده‌شده در این تحقیق

ردیف	نام کد	درجه حرارت کوره (درجه سانتی گراد)
۱. کلش برنج بدون پیش تیمار (UR)	UR500	۵۰۰
	UR600	۶۰۰
	UR700	۷۰۰
	UR800	۸۰۰
	UR900	۹۰۰
۲. کلش برنج یا پیش تیمار اسید سولفوریک (SR)	SR500	۵۰۰
	SR600	۶۰۰
	SR700	۷۰۰
	SR800	۸۰۰
	SR900	۹۰۰
۲. کلش برنج یا پیش تیمار اسید کلریدریک (CR)	CR500	۵۰۰
	CR600	۶۰۰
	CR700	۷۰۰
	CR800	۸۰۰
	CR900	۹۰۰

نتایج و بحث

استخراج سیلیس از کلش برنج بدون پیش تیمار و پیش تیمارهای اسید کلریدریک و اسید سولفوریک

بازده استخراج

شکل ۲ بازده استخراج سیلیس از نمونه‌های کلش برنج را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، نمونه‌های بدون پیش تیمار (UR500) دارای بازده ۷/۵ درصد به لحاظ ترکیبات معدنی است و با افزایش درجه حرارت تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد از بازده آن ۶/۶۶ درصد کاسته شد و از درجه حرارت ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌طور ثابت و یکسان به ۷ درصد (UR600) رسید، در حالی که با پیش تیمار اسید کلریدریک نمونه‌های

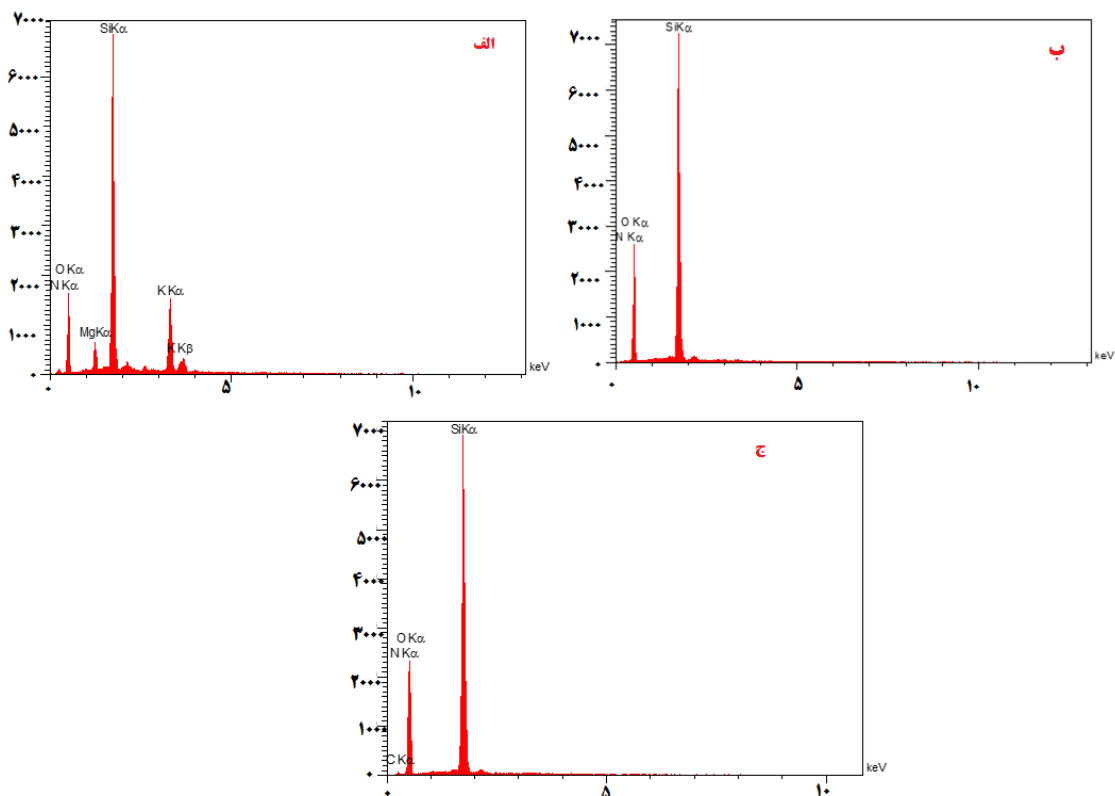
CR500 دارای بازده ۷ درصد است و با افزایش درجه حرارت تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد از بازده آن ۷/۱۴ درصد کاسته شد و از درجه حرارت ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌طور ثابت و یکسان به ۶/۵ درصد رسید. پیش تیمار اسید سولفوریک دارای کمترین بازده بود؛ یعنی بازده اولیه ۶ درصد و سپس با اعمال درجه حرارت‌های مختلف به ۵/۵ درصد رسید. البته پس از تیمار با اسید کلریدریک همانند پیش تیمار با اسید سولفوریک نیز تغییرات زیادی در عناصر موجود در خاکستر تولیدی ایجاد شد؛ در حالی که بازده ۱۱/۴۷ درصدی تولید سیلیس از کلش برنج پیشتر توسط لو و سیه (۲۰۱۲) گزارش شده بود [۳].

منیزیم، پتاسیم و سیلیسوم در خاکستر کلش برنج بدون پیش تیمار وجود دارند و بیشترین شدت اندازه‌گیری شده مربوط به سیلیس است.

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX/SEM) نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (شکل ۲) نیز نشان می‌دهد که عناصر مختلفی شامل کربن، اکسیژن،



شکل ۱. بازده استخراج سیلیس از نمونه‌های کلش برنج با پیش تیمارهای مختلف



شکل ۲. نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای (الف-UR900) نمونه‌های بدون پیش تیمار (ب-CR900) نمونه‌های با پیش تیمار اسید کلریدریک و (ج-SR900) نمونه‌های با پیش تیمار اسید سولفوریک

چشمگیر یعنی ۴۷ و ۴۲ درصد به ترتیب با پیش تیمار اسید کلریدریک و سولفوریک مواجه شد. این نتایج با جزئیات کامل در جدول ۳ خلاصه شده است. البته نانوسیلیس استخراج شده دارای ساختار بسیار ریز نامنظم بود. این نتایج هم بیشتر در مورد پوسته برنج گزارش شده بود [۷-۹]. اگرچه روش‌های بیولوژیکی با بهره‌گیری از قارچ‌ها نیز برای تولید نانوکریستالین سیلیس پیشنهاد شده است [۱۰].

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (شکل ۳) نانوسیلیس تولیدشده از کلش برنج بدون هیچ‌گونه پیش تیمار در بزرگنمایی‌ها و اندازه‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. براساس تصاویر حاصل می‌توان نتیجه گرفت که متوسط اندازه نانوسیلیس تولیدشده از کلش برنج کمتر از ۳۰ نانومتر است.

با اعمال پیش تیمار اسیدی اسید کلریدریک متوسط اندازه نانوسیلیس تهیه‌شده کمتر از ۱۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (شکل ۴). همچنین براساس یافته‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، متوسط اندازه نانوسیلیس تهیه‌شده با استفاده از پیش تیمار اسید سولفوریک ۱۲ نانومتر بود. البته همگنی و پراکنش بسیار منظمی هم در تصاویر مربوط به کلش برنج پیش تیمار شده با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک ملاحظه می‌شود. اگرچه نانوسیلیس تولیدشده با پیش تیمار اسید کلریدریک هم به لحاظ خلوص، مقدار و متوسط اندازه از پیش تیمار اسید سولفوریک بسیار بهتر بود. همچنین با ملاحظه این تصویر می‌توان دریافت که ذرات نانوسیلیس تولیدشده، ابعاد منظم کروی دارند. نتایج این تحقیق به لحاظ متوسط اندازه نانوسیلیس تولیدی بهتر از نتایج لیو و همکاران (۲۰۱۱) و مور و همکاران (۲۰۱۷) بود که به ترتیب این مقدار را ۴۰-۵۰ نانومتر و ۳۰-۱۰ نانومتر گزارش کردند.

این عنصر در ولتاژ ۱/۷۳۹ کیلوولت دارای ارتفاع بیشتری از دیگر عنصرها بود. شدت اندازه‌گیری شده سیلیس در این نمونه ۷۵۰ واحد در محدوده $K\alpha$ بود. چنین سطح ولتاژی در همه نمونه‌های خاکستر بدون پیش تیمار و پیش تیمارهای اسیدی مشهود است. پس از اعمال پیش تیمارهای اسیدی عناصر موجود در خاکستر کلش برنج به عناصری از قبیل کربن، اکسیژن، نیتروژن و سیلیس در مورد اسید سولفوریک و عناصر نیتروژن، اکسیژن و سیلیس محدود شد. مشابه این نتایج نیز بیشتر توسط لو و سیه (۲۰۱۲) بیان شده بود [۳]. شدت اندازه‌گیری شده سیلیس نیز پس از اعمال پیش تیمارهای اسیدی افزایش چشمگیری داشت، به طوری که از ۷۵۰ واحد در مورد نمونه پیش تیمار نشده به ۲۴۳۰ در مورد پیش تیمار اسید کلریدریک و ۱۹۶۲ واحد در پیش تیمار اسید سولفوریک رسید.

طیف سنج فلورانس پرتو ایکس

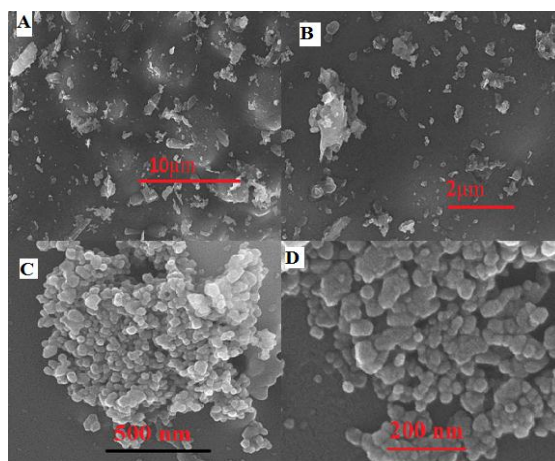
یافته‌های طیف سنج فلورانس پرتو ایکس هم تأییدی بر حضور حداکثری سیلیس و ترکیبات نانویی آن در خاکستر تولیدی است؛ به طوری که این مقدار به ترتیب برای کلش برنج بدون پیش تیمار، پیش تیمار اسید کلریدریک و اسید سولفوریک به ۶۵/۲۹، ۹۶/۰۳ و ۹۲/۶۵ درصد رسید. در مورد کلش برنج بدون پیش تیمار بعد از سیلیکا، بیشترین مقدار وزنی خاکستر به اکسید پتاسیم و اکسید کلسیم ارتباط دارد.

البته اکسیدهای فلزی دیگری نظیر آلومینیوم، منگنز، سدیم، آهن، کلسیم، فسفر و منیزیم نیز به عنوان ترکیبات احصا شده گزارش شدند. این ترکیبات نیز بیشتر توسط لو و سیه (۲۰۱۲) و شن (۲۰۱۷) گزارش شده بود [۳، ۷]؛ در حالی که عملیات پیش تیمار اسیدی، به کاهش چشمگیر همه اکسیدهای فلزی موجود در کلش برنج منجر شد و در عوض مقدار اکسید سیلیس یا سیلیکا با افزایش

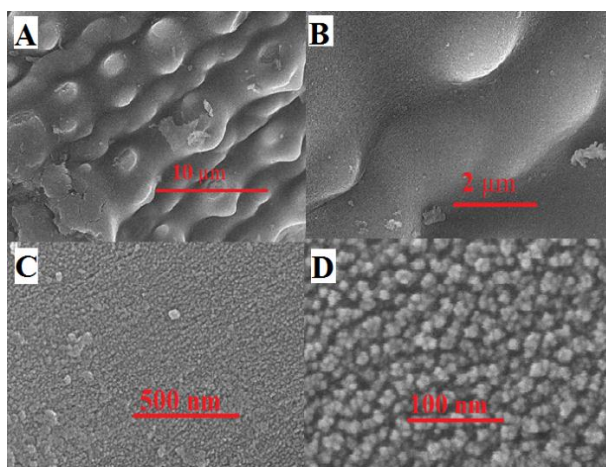
جدول ۲. مقدار ترکیبات شیمیایی موجود در خاکستر کلش برنج بدون پیش تیمار، پیش تیمار اسید سولفوریک و اسید کلریدریک

ردیف	ترکیب شیمیایی	درصد وزنی		
		بدون پیش تیمار	پیش تیمار اسید کلریدریک	پیش تیمار اسید سولفوریک
۱	SiO ₂ اکسید سیلیس (سیلیکا)	۶۵/۲۹	۹۶/۰۳	۹۲/۶۵
۲	Al ₂ O ₃ اکسید آلومینیوم	*	*	*
۳	MgO اکسید منگنز	۶/۷۷	*	*
۴	Na ₂ O اکسید سدیم	*	*	*
۵	K ₂ O اکسید پتاسیم	۱۴/۷۳	*	*
۶	Cl کلر	۱/۳۹	*	*
۷	CaO اکسید کلسیم	۵/۱۸	*	*
۸	P ₂ O ₅ اکسید فسفر	۱/۹۱		
۹	(L.O.I) وزن ازدست‌رفته	۲/۷۵	۱/۲۷	۵/۳۴
۱۰	جمع کل	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

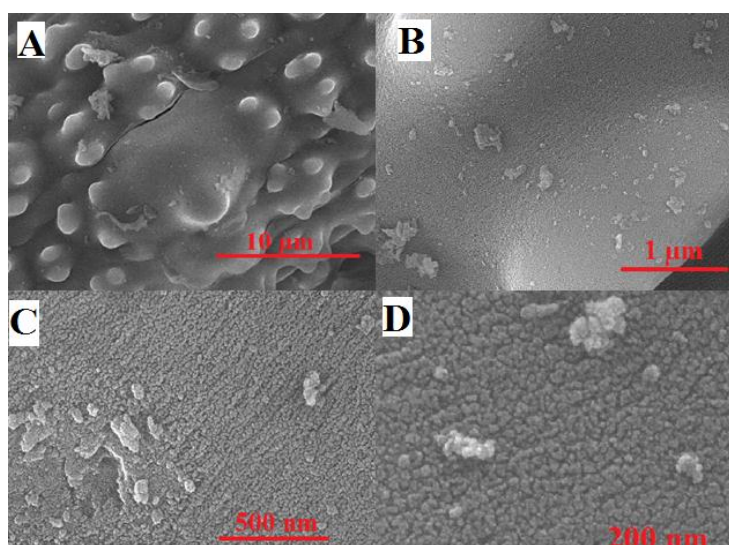
* درصد وزنی کمتر از ۱ درصد اندازه‌گیری شده است.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوسیلیس تهیه‌شده از کلش برنج بدون پیش تیمار: بزرگنمایی ۵ هزار برابر (A)؛ بزرگنمایی ۱۵ هزار برابر (B)؛ بزرگنمایی ۷۵ هزار برابر (C)؛ بزرگنمایی ۱۵۰ هزار برابر (D)



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوسیلیس تهیه‌شده از کلش برنج با پیش تیمار اسید کلریدریک: بزرگنمایی ۵ هزار برابر (A)؛ بزرگنمایی ۳۵ هزار برابر (B)؛ بزرگنمایی ۷۵ هزار برابر (C)؛ بزرگنمایی ۳۵۰ هزار برابر (D)



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوسیلیس تهیه شده از کلش برنج با پیش تیمار اسید سولفوریک: بزرگنمایی ۵ هزار برابر (A)؛ بزرگنمایی ۳۵ هزار برابر (B)؛ بزرگنمایی ۷۵ هزار برابر (C)؛ بزرگنمایی ۱۵۰ هزار برابر (D)

نتیجه گیری

این تحقیق با هدف و رویکرد مفهوم پالایش زیستی یعنی تولید محصولات با ارزش افزوده بسیار زیاد نظیر نانوسیلیس از ضایعات کشاورزی نظیر کلش برنج انجام گرفت. از فرایند پیش تیمار با اسیدهای غلیظ نظیر سولفوریک و کلریدریک به عنوان فرایندی ساده و سریع به این منظور استفاده شد. در این تحقیق وجود حداکثری سیلیس به لحاظ کمی و کیفی از طریق طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس و طیفسنجی فلورسانس پرتو ایکس تأیید شد. استفاده از اسید کلریدریک نسبت به اسید

سولفوریک نتایج بهتری به لحاظ خلوص و متوسط اندازه نانوذرات ارائه کرد. یافته‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نیز متوسط اندازه کمتر از ۱۲ نانومتر برای اسید سولفوریک و کمتر از ۱۰ نانومتر به همراه پراکنش منظم و یکنواخت را برای نانوسیلیس تولید شده با پیش تیمار اسید کلریدریک اثبات کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد سوادکوه تقدیر و تشکر می‌کنند.

References

- [1]. Jafari Petroudy, S.R., Resalati, H., and Rasooly Garmaroody, E. (2015). The effect of type pulping process on the desilication of rice straw black liquor. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 22(1): 45-60.
- [2]. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT. Retrieved. (2011), <http://faostat.fao.org>.
- [3]. Liou, T.H. (2004). Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Materials Science and Engineering A*. 364 (1-2): 313-323.
- [4]. Lu, P., and Hsieh, Y.L. (2012). Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw. *Powder Technology*, 225: 149-155
- [5]. Liu, Y., Guo, Y., Zhu, Y., An, D., Gao, W., Wang, Z., Ma, Y., and Wang, Z. (2011). A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3): 1314-1319

- [6]. Li, Y., Ding, X., Guo, Y., Rong, C., Wang, L., Qu, Y., Ma, X., and Wang, Z. (2011). A new method of comprehensive utilization of rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3): 2151–2156.
- [7]. Mor, S., Manchanda, C.K., Kansal, S.K., and Ravindra, K. (2017). Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. *Journal of Cleaner Production*, 143: 1284-1290.
- [8]. Shen, Y. (2017). Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80: 453–466.
- [9]. Zhang, H., Ding, X., Chen, X., Ma, Y., Wang, Z., and Zhao, X. (2015). A new method of utilizing rice husk: Consecutively preparing D-xylose, organosolv lignin, ethanol and amorphous superfine silica. *Journal of Hazardous Materials*, 291: 65–73.
- [10]. Asuncion, M. Z., Hasegawa, I., Kampf, J.W., and Laine, R.M. (2005). The selective dissolution of rice hull ash to form $[\text{OSiO}_{1.5}]_8[\text{R}_4\text{N}]_8$ (R = Me, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) octasilicates. Basic nanobuilding blocks and possible models of intermediates formed during biosilicification processes. *Journal of Materials Chemistry*, 15: 2114–2121.
- [11]. Bansal, V., Ahmad, A., and Sastry, M. (2006). Fungus-mediated biotransformation of amorphous silica in rice husk to nanocrystalline silica. *Journal of the American Chemistry Society*, 128 (43): 14059-14066.

Rice straw capabilities for production of silica nanostructures

A. F. Soroush; M.Sc Graduate, Department of Wood and Paper science, Savadkooh Branch, Islamic Azad University, Savadkooh, Iran

J. Ebrahimpour Kasmani; Assoc. Prof. Department of Wood and Paper science, Savadkooh Branch, Islamic Azad University, Savadkooh, Iran

S. R. Djafrai Petroudy*; Assist. Prof., Biorefinery Engineering Department, New Technologies Faculty, Shahid Beheshti University, Zirab, Savadkoh, Mazandaran Province, I.R. Iran

(Received: 18 July 2018, Accepted: 27 August 2018)

ABSTRACT

Annually huge amount of un-used rice straw after rice harvesting were burned due to no specific utilization. Whereas, based on the biorefinery concept there is possibility to use these agricultural residues for production of high value added products. So, this study was aimed to extract the silica from the rice straw (*Oryza Sativa* var *Indica*) as one of the important agro-industrial residues in the country and its capabilities for production of silica nanostructures based on the mentioned concept. After washing, drying and grinding of rice straw samples, some of them were separately leached with a hydrochloric acid and some ones with a sulphuric acid at concentration of 0.5 M for 30 min with constant stirring. Afterwards, the silica content of acid-leached and un-leached rice straw samples was measured in a muffle furnace with varying temperatures at 500,600, 700, 800 and 900°C for 2 h. The results were obtained from Energy Dispersive X-ray (EDX) and X-ray Fluorescence (XRF) demonstrated the maximum presence of silica into the rice straw ash. Two of aforementioned spectroscopy methods explored the higher content and purity of acid-leached rice straw samples in comparison to un-leached rice straw ones. The Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) images demonstrated that the prepared silica nanostructures had a spherical shape and their average particle sizes were 30 nanometer for un-leached rice straw samples and less than 12 nanometer for acid-leached ones.

Keywords: Ash, hydrochloric acid, rice straw, sulphuric acid, nanosilica

* Corresponding Author, Email: sr_jafari@sbu.ac.ir, Tel: +989111289554