

# مطالعه ساخت نانوذره‌های MgO با روش های واکنش حالت جامد و تبادل یونی در بستر ZSM-5 سنتز شده از خاکستر پوسته برنج

فاطمه اسدی، افشین پوراحمد\*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

**چکیده:** در این مقاله ساخت و شناسایی زئولیت ZSM-5 با استفاده از خاکستر پوسته برنج به عنوان یک منبع سیلیس ارزان و جایگزین گزارش می‌شود. پوسته برنج برای تولید سیلیس بی‌شکل در ۷۰۰ درجه سلسیوس سوزانده شد و سپس برای تهیه زئولیت RHA-ZSM-5 مورد استفاده قرار گرفت. نانوذره‌های MgO با روش واکنش حالت جامد و کلسینه شدن در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در بستر RHA-ZSM-5 سنتز شد. نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس، طیف سنجی فرسرخ با تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری شناسایی شدند. نتیجه‌های پراش پرتو ایکس، پیک‌های پراش هر دو ترکیب را در نانوکامپوزیت نشان داد. در طیف های FT-IR، همه نوارهای جذبی نمونه نانوکامپوزیت جابه جایی هایی را نسبت به بستر نشان داد که مشخص می‌کند نانوذره‌های MgO در بستر مشارکت دارند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری، ذره‌های کوچک متعلق به نانوذره‌های MgO را با قطر بیشینه ۲۶ نانومتر نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** پوسته برنج؛ زئولیت ZSM-5؛ نانوذره‌های منیزیم اکسید؛ نانوکامپوزیت؛ واکنش حالت جامد.

**KEYWORDS:** Rice husk; ZSM-5 zeolite; Magnesium oxide nanoparticles; Nanocomposite; Solid state reaction.

## مقدمه

پوسته برنج (RH) یک فراورده‌ی فرعی عمده در آسیاب کردن برنج می‌باشد که به طور معمول به دلیل توان بالای گرمایی آن به عنوان سوخت برای تولید بخار استفاده می‌شود. در زمان سوختن، خاکستر پوسته برنج (RHA) در بسیاری از نقطه‌های جهان تولید می‌شود که به دلیل آلودگی هوا و آب، یک مشکل زیست محیطی است. خاکستر پوسته برنج در شکل‌های بلوری مانند کوارتز و کریستوبالیت، یک ماده خطرناک به حساب می‌آید و در نتیجه می‌تواند منجر به خطر انداختن سلامتی انسان‌ها، از جمله ایجاد سرطان شود. با سوزاندن

پوسته برنج (RH) یک فراورده‌ی فرعی عمده در آسیاب کردن برنج می‌باشد که به طور معمول به دلیل توان بالای گرمایی آن به عنوان سوخت برای تولید بخار استفاده می‌شود. در زمان سوختن، خاکستر پوسته برنج (RHA) در بسیاری از نقطه‌های جهان تولید می‌شود که به دلیل آلودگی هوا و آب، یک مشکل زیست محیطی است. خاکستر پوسته برنج در شکل‌های بلوری مانند کوارتز و کریستوبالیت، یک ماده خطرناک به حساب می‌آید و در نتیجه می‌تواند منجر به خطر انداختن سلامتی انسان‌ها، از جمله ایجاد سرطان شود. با سوزاندن

\*E-mail: pourahmad@iaurasht.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

**بخش تجربی****مواد شیمیایی مورد استفاده**

پوسته برنج از مزرعه‌های منطقه شفت استان گیلان تهیه شد. سدیم هیدروکسید، تترا پروپیل آمونیوم بروماید، سدیم آلومینات، منیزیم نترات شش آبه و نیتریک اسید ساخت شرکت مرک بودند.

**دستگاه‌ها**

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از یک دیفراکتومتر مدل EQUINOX 3000 گرفته شد. برای اندازه‌گیری اندازه نانوذره‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM10 که با ولتاژ ۱۰۰ کیلو ولت کار می‌کرد، استفاده شد. برای بررسی ریخت شناسی بستر و نانوکامپوزیت از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1430VP استفاده شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی ژئولیت و نانوذره‌های سنتز شده در آن، دستگاه تبدیل فوریه - فروسرخ مدل Shimadzu 8900 مورد استفاده قرار گرفت.

**تهیه سیلیس از پوسته برنج (RH)**

نخست مقدار ۳۰ گرم از پوسته برنج و ۷۵۰ میلی لیتر نیتریک اسید (HNO<sub>3</sub>) درون یک بشر تمیز یک لیتری ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. سپس پوسته برنج اسیدی شده با آب مقطر زیاد شستشو داده شد تا خاصیت اسیدی آن از بین رفته و pH ثابت شد. پس از این مرحله‌ها، برای خشک شدن، پوسته برنج در داخل آون در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا خشک شد.

سپس به مدت ۶ ساعت در کوره در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا پودر سفید رنگ که همان سیلیس است به دست آمد. برای بررسی درستی ساختار سیلیس به دست آمده از پوسته برنج، از دستگاه‌های XRD، FT-IR، EDS و SEM استفاده شد.

**سنتز ژئولیت RHA-ZSM-5**

نخست ۱/۵ گرم خاکستر پوسته برنج (RHA) همراه با ۰/۲۸۵ گرم NaOH و آب مقطر را درون ظرف تفلون، ریخته و بر روی هم زن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای اتاق، قرار داده شد تا خوب مخلوط شوند. سپس ۰/۶۱۵ گرم قالب آلی تترا پروپیل آمونیوم برومید (TPABr)، به همراه ۰/۱۴ گرم سدیم آلومینات و آب مقطر درون بشر دیگری به مدت ده دقیقه بر روی هم زن مغناطیسی

شرایط سوختن پوسته کنترل نشود نیز ایجاد شود [۳]. به هر حال، با توجه به هزینه کم و محتوای سیلیس بالا، RHA می‌تواند به عنوان منبع ارزان جایگزین سیلیس برای بسیاری از کاربردها، از جمله به عنوان پرکننده در پلیمرها [۴]، بتن [۵] و مواد اولیه برای سنتز ژئولیت‌ها استفاده شود [۳]. ژئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری آبدار هستند که در آن‌ها واحدهای چهاروجهی TO4 (Al یا Si) با به اشتراک گذاشتن اتم‌های اکسیژن به یکدیگر متصل شده و روزنه‌ها و کانال‌های منظم درون بلوری در اندازه اتمی را تشکیل می‌دهند. در سال ۱۹۷۲ میلادی، شرکت موبایل، سنتز ژئولیت با سیلیس بالا از نوع ZSM-5 را گزارش کرد. ZSM-5 یک ژئولیت با روزنه‌های متوسط است که این حفره‌ها از حلقه‌های ۱۰ عضوی تشکیل شده‌اند و اندازه آن‌ها ۰/۵۶ - ۰/۵۴ nm است. به دلیل ساختار روزنه‌دار یگانه ژئولیت ZSM-5 کاتالیست قدرتمندی است که گزینش پذیری شکلی بالایی دارد افزون بر آن به عنوان بستر برای سنتز انواع نانوساختارهای فلزی و یا نیمه رسانا مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸-۶]. MgO یک اکسید معدنی مهم با پهنای باند متداول است. این ترکیب در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست، بستر کاتالیست‌ها، تصفیه پسماندهای سمی، مواد نسوز و جاذب، افزودنی در روغنهای سنگین، پوشش‌های منعکس کننده و ضد انعکاسی، فیلم‌های نازک ابررسانایی و فروالکترونیک و غیره استفاده شده است [۹]. MgO با ذره‌های نانومقیاس و مساحت سطح ویژه بالا نشان می‌دهد که می‌تواند یک جاذب مخرب ایده آل برای عامل‌های شیمیایی سمی باشد. نانوذره‌های منیزیم اکسید به دلیل ویژگی‌های ساختاری خود دارای ویژگی‌های شیمیایی، نوری، الکترونی، مغناطیسی، گرمایی و مکانیکی بی‌مانندی هستند. نانوذره‌های منیزیم اکسید دارای برتری‌های سمی نبودن، پایداری گرمایی بالا، زیست سازگاری، کم هزینه بودن، و دارای پتانسیل چشمگیری به عنوان عامل ضد باکتری هستند [۱۰]. در این پژوهش منبع سیلیس لازم برای سنتز ژئولیت از سیلیس استخراج شده از پوسته برنج جمع آوری شده از مزرعه‌های استان گیلان تهیه شد. همچنین در سنتز ژئولیت از قالب آلی تترا پروپیل آمونیوم برومید استفاده شده است که نسبت به تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید که به طور معمول به عنوان قالب آلی استفاده می‌شود، به مراتب ارزان تر است. ژئولیت ZSM-5 در یک شرایط دمایی و زمانی مناسب تری نسبت به روش‌های معمول با درصد خلوص و بلورینگی بالا تهیه شد. سپس به عنوان بستر برای سنتز نانوذره‌های منیزیم اکسید با دو روش واکنش حالت جامد (در دو دمای گوناگون) و تبادل یونی مورد استفاده قرار گرفت.

۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا خوب مخلوط شود. سپس رسوب با سانتریفیوژ جداسازی شد و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب برای خشک شدن داخل آن با دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و بعد از آن به مدت ۵ ساعت با دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در کوره قرار گرفت و پودر سفید رنگی به دست آید. برای بررسی صحت ساختار نمونه سنتز شده از دستگاه‌های FT-IR و XRD استفاده شد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### شناسایی SiO<sub>2</sub> به دست آمده از پوسته برنج

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ذره‌های SiO<sub>2</sub> در شکل ۱ نشان داده شده است. حضور پیک پهن در بازه به تقریب  $2\theta = 22^\circ$  نشان دهنده شکل آمورف سیلیس می‌باشد. حضور نداشتن پیک‌های دیگر مشخص می‌نماید که ترکیب سیلیس سنتز شده دارای ناخالصی نبوده و الگوی پراش پرتو ایکس سنتز شده با نتیجه سایر پژوهشگران تطابق کامل دارد [۱۱].

طیف فروسرخ سیلیس در شکل ۲ نشان داده شده است. حضور پیک‌های جذبی شدید در محدوده  $450 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1300 \text{ cm}^{-1}$  مشخص کننده ترکیب‌های سیلیس می‌باشد. پیک دیده شده در ناحیه  $466 \text{ cm}^{-1}$  مربوط است به حرکت‌های ارتعاشی خمشی پیوندهای Si-O و پیک‌های ناحیه‌های  $804 \text{ cm}^{-1}$  و  $1099 \text{ cm}^{-1}$  به حرکت‌های ارتعاشی کششی Si-O-Si پیوندهای سیلوکسان ساختار ارتباط دارد. پیک ضعیف در  $1647 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به حرکات ارتعاشی خمشی مولکول‌های H<sub>2</sub>O که در بستر سیلیس گرفتار شده اند، می‌باشد. پیک‌های دیده شده در ناحیه‌های  $2360 \text{ cm}^{-1}$  و  $2335 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های CO<sub>2</sub> است. پیک دیده شده در ناحیه  $3331 \text{ cm}^{-1}$  به حرکت‌های ارتعاشی کششی پیوندهای OH گروه سیلانول ساختار سیلیس مربوط می‌شود. چنین نتیجه‌های توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۱۲].

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتیجه آنالیز عنصری EDS ترکیب سیلیس در شکل ۳ (الف، ب و ج) با دو بزرگ‌نمایی گوناگون نشان داده شده است. اگر به کمک میکروسکوپ الکترونی، تصویری از اپیدرم بیرونی و داخلی پوسته برنج که فرایند گرمادهی بر روی آن انجام نگرفته است، تهیه شود در تصویر اپیدرم بیرونی پوسته برنج دیده می‌شود که به خوبی سازمان یافته و دارای ساختار راه راه است و در تصویر اپیدرم درونی ساختار لایه لایه دیده می‌شود. به عبارت دیگر، ریخت شناسی سطح‌های درونی و بیرونی پوسته برنج به طور کامل متفاوتند. در اساس سیلیس بین لایه‌ها تمرکز یافته

دیگری قرار گرفت و پس از مخلوط شدن به صورت قطره قطره به محتوای ظرف تفلون افزوده شد، و همه مواد به مدت دو ساعت بر روی هم زن مغناطیسی قرار گرفتند تا همه مواد به خوبی با یکدیگر مخلوط شدند. در ادامه برای کامل شدن سنتز، اتوکلاو به مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به درون آن انتقال داده شد. سپس رسوب به دست آمده با سانتریفیوژ جداسازی و با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب درون آن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. برای از بین بردن قالب آلی و خالی شدن حفرات و کانال‌های ژئولیت، رسوب خشک شده به مدت ۵ ساعت با دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس در کوره گرما داده شد و رسوب سفید رنگی به دست آمد. برای بررسی درستی ساختار نمونه سنتز شده، از دستگاه‌های FT-IR، XRD و SEM استفاده شد.

#### سنتز MgO/RHA-ZSM-5

سنتز MgO/RHA-ZSM-5 توسط دو روش واکنش حالت جامد در دو دمای (۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس) و روش تبادل یونی صورت گرفت.

#### سنتز MgO/RHA-ZSM-5 توسط روش حالت جامد در دمای ۳۰۰ °C

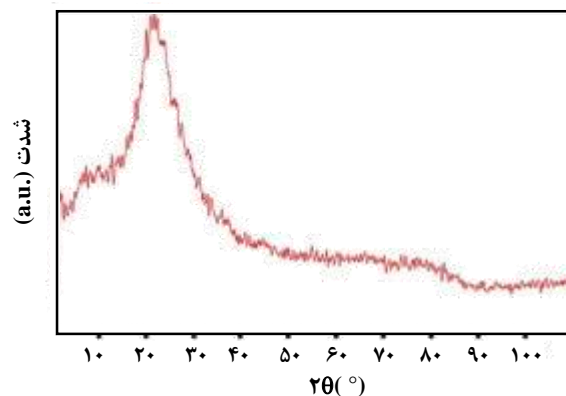
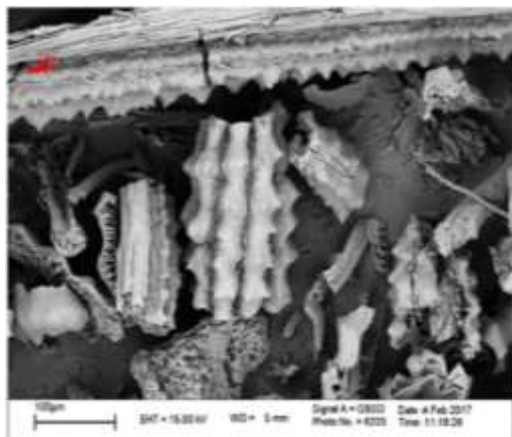
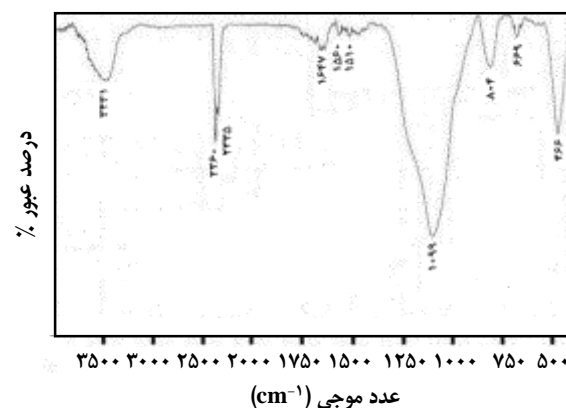
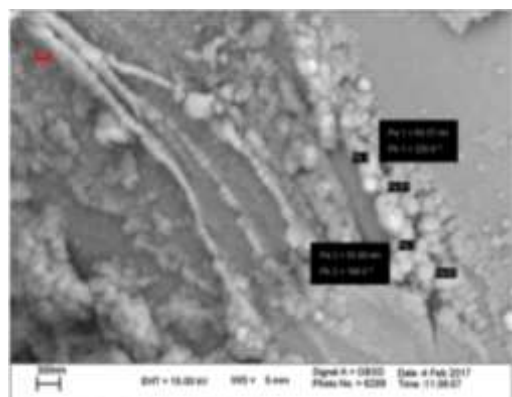
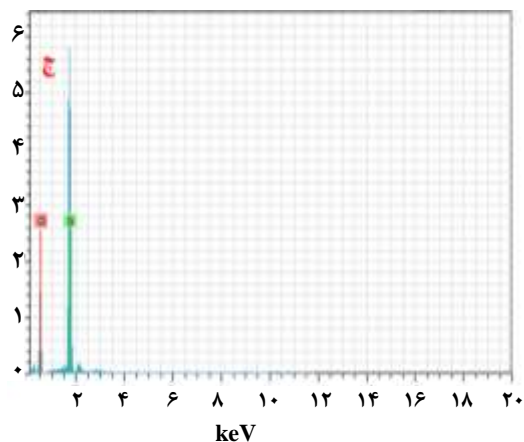
سنتز MgO/RHA-ZSM-5 توسط روش حالت جامد انجام شد، بدین ترتیب که ۰/۵ گرم ژئولیت RHA-ZSM-5 سنتز شده همراه با ۰/۵۸۶ گرم منیزیم نیترات شش آبه درون هاون چینی به مدت یک ساعت مخلوط و ساییده شدند، مواد به دست آمده به مدت ۵ ساعت با دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در کوره گرما داده شد و پودر سفید رنگ جامد به دست آمد که برای بررسی درستی ساختار نمونه سنتز شده از دستگاه‌های FT-IR، XRD، SEM و TEM استفاده شد.

#### سنتز MgO/RHA-ZSM-5 توسط روش حالت جامد در دمای ۵۰۰ °C

روش کار دقیقاً شبیه به روش توضیح داده شده در قسمت پیش بود با این تفاوت که ترکیب در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در کوره قرار داده شد. برای بررسی درستی ساختار سنتز شده در دمای ۵۰۰ °C از دستگاه‌های FT-IR و XRD استفاده شد.

#### سنتز MgO/RHA-ZSM-5 توسط روش تبادل یونی

۲/۵ گرم منیزیم نیترات شش آبه در یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رسید و همراه با ۰/۵ گرم ژئولیت RHA-ZSM-5 به درون یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری انتقال داده شد و به مدت

شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب  $\text{SiO}_2$ .شکل ۲- طیف فروسرخ با تبدیل فوریه ترکیب  $\text{SiO}_2$ .

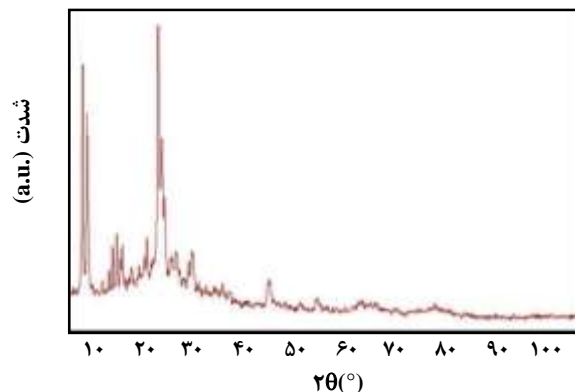
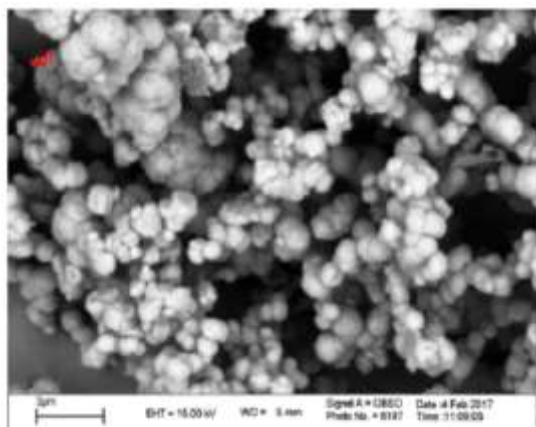
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب سیلیس، (الف) با بزرگ نمایی 500x (ب) با بزرگ نمایی 50 Kx و (ج) نتیجه EDS ترکیب سیلیس.

نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس در  $2\theta = 5-100^\circ$ ، حضور دو پیک در بازه به تقریب  $2\theta = 7/8-8/7^\circ$  و پیک هایی در بازه  $2\theta = 23-25^\circ$  و پیک کوچکی در زاویه  $2\theta = 45/49^\circ$  را نشان می دهد که دلیلی بر درستی ساختار ترکیب زئولیت RHA-ZSM-5 می باشد. حضور پیک های یاد شده برای زئولیت ZSM-5 ستر شده توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است

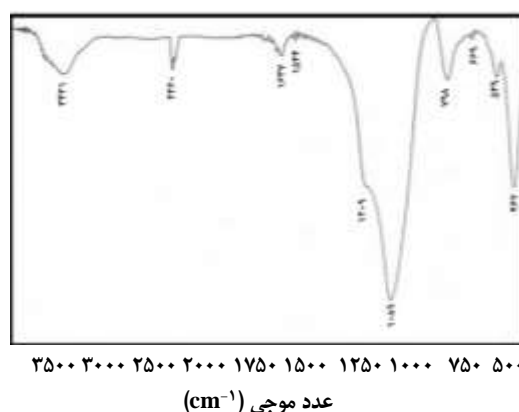
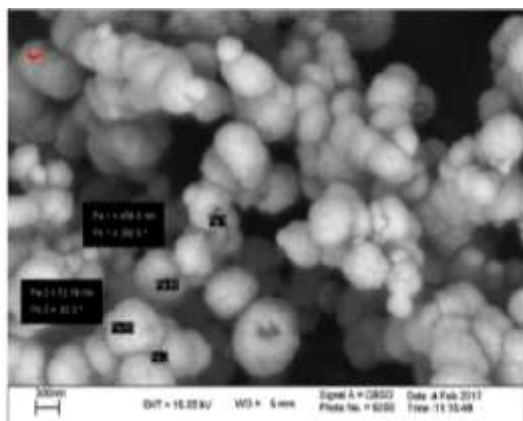
و همچنین در فضای بین سلول های اپیدرم قرار دارد [۱۳]. در شکل ۳ (الف) ترکیب سیلیس استخراج شده از پوسته برنج با بزرگ نمایی ۵۰۰ برابر ارایه شده، این تصویر شباهت بسیار زیادی به تصویر اپیدرم بیرونی پوسته برنج دارد. در شکل ۳ (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب سیلیس با بزرگ نمایی ۵۰۰۰۰ برابر ارایه شده است. همان گونه که در تصویر دیده می شود می توان به روشنی ذره هایی با قطر حدود ۵۵ نانومتر را دید. با مقایسه دو تصویر با بزرگ نمایی های گوناگون می توان به این نتیجه رسید که سیلیس استخراج شده هم به صورت میکرو و هم به صورت نانوذره ساخته شده است. شکل ۳ (ج) نتیجه آنالیز عنصری سیلیس استخراج شده از پوسته برنج را نشان می دهد. حضور سیلیس و اکسیژن در این ترکیب نشان می دهد که ترکیب استخراج شده از درصد خلوص بالایی برخوردار است.

#### شناسایی زئولیت RHA-ZSM-5

الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت RHA-ZSM-5 در شکل ۴



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت RHA-ZSM-5.



شکل ۵- طیف فروسرخ با تبدیل فوریه زئولیت RHA-ZSM-5.

شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی زئولیت RHA-ZSM-5. (الف) با بزرگ‌نمایی 20Kx و (ب) بزرگ‌نمایی 50Kx.

در شکل ۶ (الف) با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰۰ برابر ترکیب زئولیت به صورت ذره‌های کروی کوچک متراکم یکنواختی دیده می‌شود. در شکل ۶ (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب RHA-ZSM-5 با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰ برابر ارایه شده است. در این تصویر ترکیب زئولیت به صورت ذره‌های کروی به هم چسبیده‌ای با سطح به تقریب صاف مشاهده می‌شود.

#### شناسایی نانوکامپوزیت MgO/RHA-ZSM-5

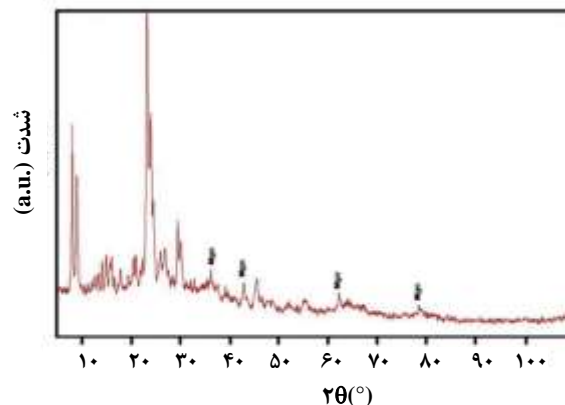
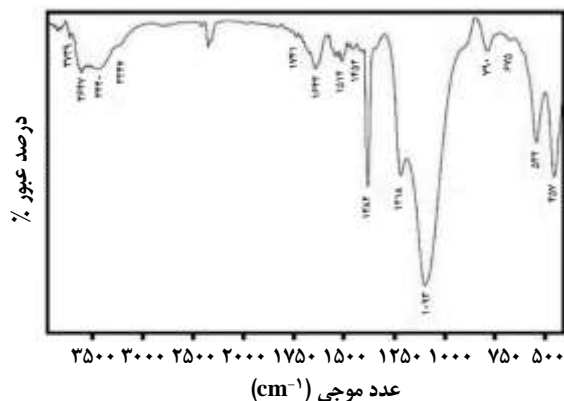
الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب نانوکامپوزیت MgO/RHA-ZSM-5 که توسط روش واکنش حالت جامد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس سنتز شده است در  $2\theta = 5-100^\circ$  در شکل ۷ نشان داده شده است. با مقایسه شکل ۷ با شکل ۴ مربوط به ترکیب زئولیت، پیک‌هایی در زاویه‌های  $36/2^\circ$ ،  $42/9^\circ$ ،  $62/37^\circ$ ،  $78/74^\circ$  که به ترتیب به صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۲۲۲) ترکیب

و همچنین مقایسه آن با الگوی پراش نمونه استاندارد (JCPDS 37-0359) نشان می‌دهد که زئولیت به شکل درستی سنتز شده است [۱۴].

طیف فروسرخ زئولیت RHA-ZSM-5 در شکل ۵ نمایش داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۲ توضیح داده شد، حضور پیک‌های جذبی شدید در محدوده  $cm^{-1}$  ۴۵۰ تا ۱۳۰۰ مشخص‌کننده ترکیب‌های سیلیس است. باند‌های جذبی زئولیت در ناحیه‌های  $cm^{-1}$  ۴۶۲، ۵۴۹، ۶۶۹، ۷۹۸، ۱۰۸۹ و ۱۲۰۹ دیده می‌شود. ارتعاش‌های خمشی  $TO_4$  (T = Si, Al) در زئولیت ZSM-5 در  $cm^{-1}$  ۴۶۲ ثبت شده است. شایان ذکر است که پیک‌های ارتعاشی در  $cm^{-1}$  ۵۴۹ و ۱۲۰۹ حضور حلقه‌های پنج‌عضوی دو تایی را در زئولیت نشان می‌دهد. ارتعاش‌های کششی نامتقارن درونی و ارتعاش‌های کششی متقارن بیرونی اتصالات Si-O-T به ترتیب از روی پیک‌های ارتعاشی  $cm^{-1}$  ۱۰۸۹ و ۷۹۸ قابل دیدن است [۲].

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی زئولیت RHA-ZSM-5 در شکل ۶ (الف و ب) با دو بزرگ‌نمایی گوناگون نشان داده شده است.





شکل ۸ - طیف فرو سرخ با تبدیل فوریه MgO/RHA-ZSM-5 سنتز شده با روش واکنش جامد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس.

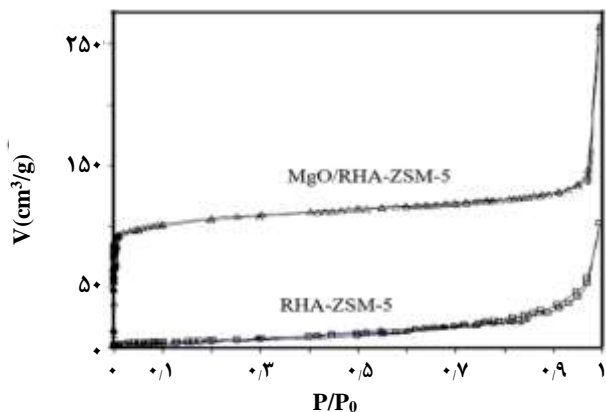
شکل ۷ - الگوی پراش پرتو ایکس MgO/RHA-ZSM-5 با روش واکنش جامد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس

طیف فرو سرخ نانوکامپوزیت MgO/RHA-ZSM-5 سنتز شده توسط روش واکنش جامد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در شکل ۸ نشان داده شده است. با مقایسه این طیف با طیف فرو سرخ RHA-ZSM-5 (شکل ۵) متوجه می شویم که تغییرهایی به وجود آمده است، مانند افزایش یا کاهش شدت برخی از باندهای جذبی و تغییر محل آن ها که علت این تغییرها می تواند مربوط به حضور MgO در بستر زئولیت باشد به عنوان نمونه افزایش شدت پیک جذبی در ناحیه  $542 \text{ cm}^{-1}$  می تواند به علت ارتعاشات ضعیف MgO باشد.

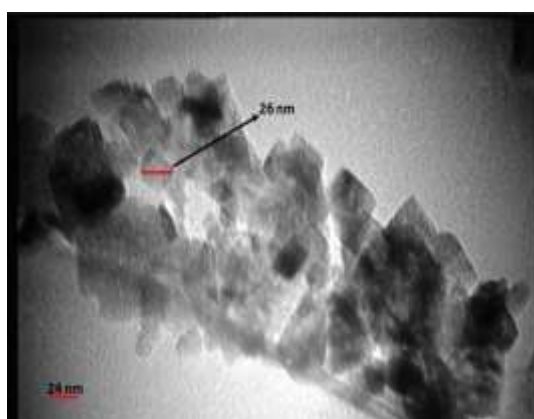
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت MgO/RHA-ZSM-5 سنتز شده به روش واکنش جامد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در شکل ۹ (الف و ب) با دو بزرگ نمایی گوناگون نشان داده است. در شکل ۹ (الف) تصویر ترکیب نانوذره‌هایی با بزرگ نمایی ۲۰۰۰۰ برابر ارایه شده و همان گونه که دیده می شود ذره‌های کروی شکلی با اندازه‌های کوچک وجود دارند. با مقایسه این تصویر و تصویر ارایه شده با همین بزرگ نمایی برای بستر زئولیت در شکل ۶ (الف) می توان دید که ریخت شناسی ترکیب تغییر چندانی نداشته و تنها اندازه ذره‌ها کمی کوچک تر شده اند. در شکل ۹ (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی MgO/RHA-ZSM-5 با بزرگ نمایی ۵۰۰۰۰ برابر دیده می شود. در این تصویر ترکیب نانوذره‌ها به صورت ذره‌های کروی کوچکی در اندازه‌های نانومتری دیده می شود. به طور کلی با مقایسه تصویرهای SEM، MgO/RHA-ZSM-5 و تصویرهای زئولیت RHA-ZSM-5 دیده می شود که ریخت شناسی بستر تغییر چندانی نداشته است و تنها قطر ذره‌ها کمی کوچک تر شده

منیزیم اکسید مربوط می شوند به طیف پراش پرتو ایکس زئولیت RHA-ZSM-5 افزوده شده است که نشان دهنده حضور نانوذره‌های منیزیم اکسید در بستر زئولیتی می باشند. همچنین در این شکل دیده می شود که الگوی پراش زئولیت به طور کامل وجود دارد و به عبارت دیگر ساختار زئولیت پس از مشارکت نانوذره‌های MgO در آن حفظ شده است. با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های منیزیم اکسید سنتز شده، با الگوی پراش نمونه استاندارد (JCPDS 89-7746) می توان نتیجه گرفت که ترکیب MgO به صورت مکعبی با وجه‌های مرکز پر (FCC) سنتز شده است [۱۵]. پهن شدگی پیک ها دلالت بر این دارد که ترکیب منیزیم اکسید در ابعاد نانومتری سنتز شده‌اند که این موضوع در گزارش سایر پژوهشگران نیز دیده می شود [۱۷، ۱۶]. در این الگوی پراش، پیک های اضافی دیده نمی شود که نشان می دهد ترکیب از خلوص خوبی برخوردار است. به کمک رابطه دبای - شرر اندازه ذره‌های منیزیم اکسید ۲۹ نانومتر تخمین زده شد.

ترکیب نانوکامپوزیت MgO/RHA-ZSM-5 به روش واکنش جامد در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و به روش تبادل یونی نیز سنتز شد. ولی نتیجه‌های XRD نشان داد که در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های منیزیم اکسید در ترکیب نانوکامپوزیت بسیار ضعیف می باشند و برای نمونه سنتز شده با تبادل یونی هیچ گونه پیک پراش مربوط به نانوذره‌های MgO دیده نشد. از جمله دلیل هایی که می توان برای سنتز نشدن نانوذره‌های منیزیم اکسید در بستر زئولیتی در روش تبادل یونی ذکر نمود شاید غلظت کم محلول نمک منیزیم و مدت زمان کم تماس زئولیت با محلول نمک منیزیم باشد.



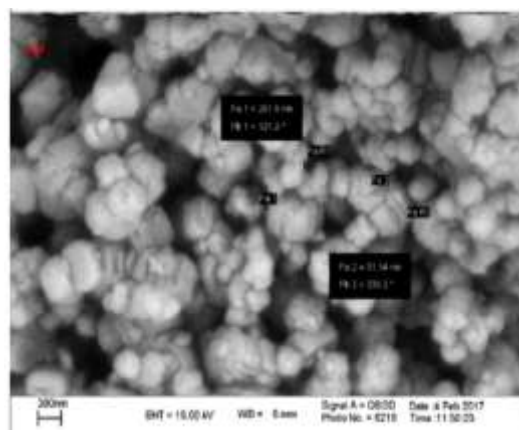
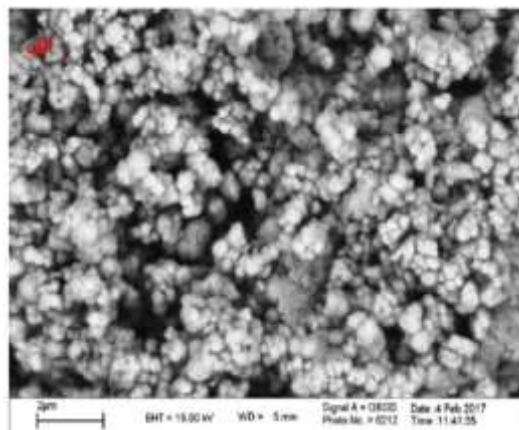
شکل ۱۰ - هم‌دماهای جذب-وا جذب نیتروژن زئولیت و نانوکامپوزیت.



شکل ۱۱ - تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری MgO/RHA-ZSM-5 سنتز شده با روش واکنش حالت جامد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس.

### نتیجه گیری

در این پژوهش سیلیس با درصد خلوص بالا از پوسته برنج تهیه شد. درستی ساختار و درصد خلوص آن با روش‌های SEM، XRD، EDS و FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس به عنوان یک منبع ارزان و قابل دسترس برای سنتز زئولیت ZSM-5 مورد استفاده قرار گرفت. زئولیت با درصد بلورینگی بسیار خوب و با روشی ساده‌تر و کم هزینه‌تر هم از نظر مواد اولیه و هم در دمای پایین‌تر و مدت زمان کمتر نسبت به روش‌های معمول ساخته شد. ساختار زئولیت توسط روش‌های XRD، SEM و FT-IR ارزیابی شد و پس از آن زئولیت به عنوان بستر برای سنتز نانوذره‌های منیزیم اکسید با دو روش واکنش حالت جامد (در دو دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس) و تبادل یونی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های پراش پرتو ایکس نشان داد که روش واکنش حالت جامد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس روش مناسبی برای سنتز نانوذره‌های MgO است.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی MgO/RHA-ZSM-5 سنتز شده با روش واکنش حالت جامد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس (الف) با بزرگ‌نمایی 20Kx و (ب) با بزرگ‌نمایی 50Kx.

و از صاف و هموار بودن سطح ذره‌ها کاسته شده است. این تغییرها (کوچک و گاهی بزرگ) در اندازه بستر پس از سنتز نانوذره‌ها در کارهای پژوهشی سایر پژوهشگران نیز دیده می‌شود.

هم‌دماهای نیتروژن بستر زئولیتی و نانوکامپوزیت در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتیجه‌های BET نشان داد که مساحت سطح RHA-ZSM-5 و MgO/RHA-ZSM-5 به ترتیب  $320 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $270 \text{ m}^2/\text{g}$  می‌باشد. کاهش مساحت سطح نانوکامپوزیت نسبت به زئولیت به دلیل قرار گرفتن نانوذره‌های منیزیم اکسید در کانال‌ها و حفره‌های زئولیت است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت MgO/RHA-ZSM-5 سنتز شده توسط روش واکنش حالت جامد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در شکل ۱۱ ارایه شده است. نانوذره‌های منیزیم اکسید به صورت ذره‌های مکعبی تقریباً یکنواختی با قطر ۲۶ نانومتر در بستر زئولیت دیده می‌شود.

**قدردانی**

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت صمیمانه تشکر می‌نمایند.

اندازه ذره‌های منیزیم اکسید با روش شرر ۲۹ nm تخمین زده شد و نتیجه‌های TEM نشان داد که اندازه نانوذره‌های منیزیم اکسید حدود ۲۶ nm است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۳۱

**مراجع**

- [۱] محمدی روشنده، جمشید؛ پوراسماعیل سلاکجانی، پیمان؛ اخلاصی کزج، کامل؛ بنزیره کردن پوسته شلتوک برنج و بررسی ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های به دست آمده از آن با پلی استایرن و پلی کاپروالکتون، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۳: ۳۱ تا ۳۹ (۱۳۹۳).
- [2] Kordatos K., Ntziouni A., Iliadis L., Kasselouri-Rigopoulou V., [Utilization of Amorphous Rice Husk Ash for the Synthesis of ZSM-5 Zeolite under Low Temperature](#), *J Mater Cycles Waste Manag*, **15**: 571–580 (2013).
- [3] Ziksari M., Pourahmad A., [Green Synthesis of CuO/RHA-MCM-41 Nanocomposite by Solid State Reaction: Characterization and Antibacterial Activity](#), *Indian J. Chem., Sect A*, **55A**: 1347-1351 (2016).
- [4] Soltani N., Simon U., Bahrami A., Wang X., Selve S., Dirk Epping J., Pech-Canul M.I., Bekheet M.F., Gurlo A., [Macroporous Polymer-Derived SiO<sub>2</sub>/Sioc Monoliths Freeze-Cast from Polysiloxane and Amorphous Silica Derived from Rice Husk](#), *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**(15): 4809-4820 (2017).
- [5] Salas A., Delvasto S., de Gutierrez R.M., Lange D., [Comparison of Two Processes for Treating Rice Husk Ash for Use in High Performance Concrete](#), *Cem. Concr. Res.*, **39**: 773–778 (2009).
- [6] Yousefpour M., [Modelling of Adsorption of Zinc and Silver Ions on Analcime and Modified Analcime Zeolites using Central Composite Design](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36**: 81-90 (2017).
- [7] Sistani S., Ehsani M. R., [Microwave Assisted Synthesis of Nano Zeolite Seed for Synthesis Membrane and Investigation of its Permeation Properties For H<sub>2</sub> Separation](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29** (4): 99-104 (2010).
- [8] Sarkar B., Tiwari R., Singha R.K., Suman Sh., Ghosh Sh., Acharyya Sh.Sh., Mantri K., Sivakumar Konathala L.N., Pendem Ch., Bal R., [Reforming of Methane with CO<sub>2</sub> over Ni Nanoparticle Supported on Mesoporous ZSM-5](#), *Catal. Today*, **198**(1): 209–214 (2012).
- [9] Zhen-Xing T., Bin-Feng Lv., [Mgo Nanoparticles as Antibacterial Agent: Preparation and Activity](#), *Braz. J. Chem. Eng.*, **31**(3): 591-601 (2014).
- [10] Hikku G.S., Jeyasubramanian K., Vignesh Kumar S., [Nanoporous MgO as Self-Cleaning and Anti-Bacterial Pigment for Alkyd Based Coating](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **52**(25): 168-178 (2017).



- [11] Nayak J.P., Bera J., [Bioactivity Characterization of Amorphous Silica Ceramics Derived from Rice Husk Ash](#), *Silicon*, **4** (1): 57-60 (2012).
- [12] Grisdanurak N., Chiarakorn S., Wittayakun J., [Utilization of Mesoporous Molecular Sieves Synthesized from Natural Source Rice Husk Silica to Chlorinated Volatile Organic Compounds \(CVOCs\) Adsorption](#), *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(5): 950-955 (2003).
- [13] Liou T-H., [Preparation and Characterization of Nano-Structured Silica from Rice Husk](#), *Mater. Sci. Eng., A*, **364**(1-2): 313-323 (2004).
- [۱۴] فیروزی، محمد؛ بقالها، مرتضی؛ سنتز زئولیت ZSM-5 به عنوان کاتالیست فرایند تبدیل متانول به پروپیلن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۱: ۲۱ تا ۲۶ (۱۳۹۱).
- [15] Bindhu M.R., Umadevi M., Kavin Micheal M., Valan Arasu M., Al-Dhabi N.A., [Structural, Morphological and Optical Properties of Mgo Nanoparticles for Antibacterial Applications](#), *Mater. Lett.*, **166**: 19-22 (2016).
- [16] Pourahmad A., [Preparation and Spectroscopic Studies Of PbS/Nanomcm-41 Nanocomposite](#), *Arabian J. Chem.*, **7**(4): 788-792 (2014).
- [17] Pourahmad A., [Nanocomposite Prepared from ZnS Nanoparticles and Molecular Sieves Nanoparticles by Ion Exchange Method: Characterization and its photocatalytic Activity](#), *Spectrochim. Acta, Part A*, **103**: 193-198 (2013).