

Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}$ magnetic bio-nanocomposite by silica extracted from wheat straw for removal of Basic Red 46 dye from aqueous solutions

E. Najafi, A. Shahbazi*, S. Kamari

Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Review History:

Received: Nov. 15, 2019

Revised: Feb. 22, 2020

Accepted: Feb. 22, 2020

Available Online: Mar. 10, 2020

Keywords:

Agricultural Waste

Wheat Straw

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}$ Bionanocomposite

Adsorption

Basic Red 46

ABSTRACT: In the present study, amorphous silica was successfully extracted from wheat straw by acid leaching technique using various acids including HCl, HNO_3 , H_2SO_4 and H_3PO_4 and was used in the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite. Then, the synthesized nanocomposite were functionalized by chitosan functional group (CS) to obtain $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}$ bionanocomposite. The percentages of the constituents, the crystallization state, the identification of the functional groups and the surface morphology of the produced materials were investigated using XRF, XRD, FT-IR, VSM, BET, SEM and zeta potential analyzes. Finally, the synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}$ bionanocomposite was used for removal of Basic Red 46 dye from aqueous solutions as an efficient and effective adsorbent. The results showed that pure and active silica with purity of 96.52% was extracted from wheat straw using acid leaching with HNO_3 acid. Also, the results of VSM analysis showed the superparamagnetic properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}$ bionanocomposite with magnetic properties of 17.55 emu g^{-1} . In addition, the results of dye removal showed that the Basic Red 46 dye removal efficiency using synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}$ bionanocomposite was 97% and adsorption capacity of it was 1700 mg g^{-1} , which is much higher and desirable than many other adsorbents.

1- Introduction

Silica (SiO_2) is a raw material that, due to its unique physical and chemical properties, has many technological applications such as thermal insulation, filler composite materials, thixotropic agents and so on [1]. Examples of silica usage include glass, ceramics, cement, pharmaceuticals, cosmetics and silica-based materials in general [2, 3]. Silica is the second most abundant element in the Earth's crust, accounting for about 32% of its weight [2]. The crystalline silica is inactive and cannot be used in chemical reactions. To convert crystalline silica to amorphous silica that can be used in chemical reactions, very high temperatures (ca. 2000 °C), various chemicals and complex equipment are required. Therefore, the process will be very costly and highly contaminating for the environment. Plants rooted in the soil adsorb the silica in the form of silicic acid during their growth process [4]. Some plants, such as the *Equisetum*, *Cyperaceae* and *Poaceae* families, are rich in amorphous silica that accumulate the amorphous silica in a hydrated form ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) in their tissues [5]. Plant species that accumulate large amounts of silica in their aerial parts are called silica super accumulator plants. In these plants, the accumulated silica is in the range of 5 to 30% of the dry weight of the plant [6]. Many studies have been performed on the distribution, deposition, physiology and extraction of silica from plants

such as rice, wheat, barley and bamboo [7, 8]. These plants are largely produced by the waste in the agricultural sector. According to FAO statistics, in developing countries, about 40% of agricultural products become waste. Since wheat is an important crop and accounts for the largest production in the world, most of the waste produced in the agricultural sector is related to this crop. Around 54 million tons of wheat straw is produced annually worldwide [9]. Wheat straw is often burned in the fields after harvesting the wheat crop. Burning wheat straw in the fields will reduce soil organic matter and greatly reduce soil fertility in the long run. In addition, it destroys soil microorganisms and disrupts the natural process of agricultural ecosystems. Besides, it also affects the environment and causes air and surface and groundwater pollution [10]. Wheat straw is recognized as a valuable agricultural waste from the harvesting and processing of wheat from fields that is rich in amorphous silica, easy to extract and require no complex chemicals and equipment. Therefore, it can be used as a cheap, readily available raw material for the production of silica-based materials. On the other hand, iron oxide magnetic nanoparticles (Fe_3O_4 MNPs) coated with silica have recently received special attention due to its many environmental applications. Silica coating can also prevent the aggregation and agglomeration of Fe_3O_4 MNPs and improve their dispersion in aqueous solutions.

*Corresponding author's email: a_shahbazi@sbu.ac.ir



2- Materials and methods

In this study, first, silica extraction from wheat straw was optimized by different methods of simple combustion and acid leaching using different hydrochloric, nitric, sulfuric and phosphoric acids. Then, iron oxide magnetic nanoparticles (Fe_3O_4 MNPs) were synthesized by co-precipitation method and using it and silica extracted from wheat straw the $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ magnetic nanocomposite was synthesized. Finally, the synthesized nanocomposite was functionalized using a chitosan functional group to obtain $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CS}$ bio-nanocomposite and was used as an efficient adsorbent for removal of Basic Red 46 dye from aqueous solutions.

3- Results and discussion

The results showed that pure and active silica with a purity of 96.52% was extracted from wheat straw using acid leaching with HNO_3 acid. Also, the results of VSM analysis showed the superparamagnetic properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CS}$ bio-nanocomposite with magnetic properties of 17.55 emu g^{-1} . In addition, the results of dye removal showed that the Basic Red 46 dye removal efficiency using synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CS}$ bio-nanocomposite was 97% and its adsorption capacity it was 1700 mg g^{-1} , which is much higher and desirable than many other adsorbents.

4- Conclusions

In the present study, wheat straw agricultural waste was selected to produce amorphous silica and it was used in the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ magnetic nanocomposite and then the nanocomposite was functionalized using chitosan functional group to obtain $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CS}$ bio-nanocomposite. For the extraction of silica, wheat straw agricultural waste was investigated by two methods of conventional combustion and acid leaching using HCl , HNO_3 , H_2SO_4 and H_3PO_4 acids. The results of XRF analysis showed that the active silica was successfully extracted by acid leaching using HNO_3 with 96.52% purity. The results of XRD analysis showed that the crystalline structure of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanocomposite remained stable after being chitosan functionalized. The results of adsorption experiments showed that this bio-nanocomposite had a removal efficiency of 97% and an adsorption capacity of 1700 mg g^{-1} which showed high potential for removal of dye pollutants from aqueous solutions.

References

- [1] T.-H. Liou, Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk, *Materials Science and Engineering: A*, 364(1) (2004) 313-323.
- [2] S. Kamari, F. Ghorbani, A.M. Sanati, Adsorptive removal of lead from aqueous solutions by amine-functionalized magMCM-41 as a low-cost nanocomposite prepared from rice husk: Modeling and optimization by response surface methodology, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 13 (2019) 100153.
- [3] S. Kamari, F. Ghorbani, Synthesis of magMCM-41 with rice husk silica as cadmium sorbent from aqueous solutions: parameters' optimization by response surface methodology, *Environmental Technology*, 38(12) (2017) 1562-1579.
- [4] H. Motomura, T. Fujii, M. Suzuki, Distribution of silicified cells in the leaf blades of pleioblastus chino (Franchet et Savatier) Makino (Bambusoideae), *Annals of Botany*, 85(6) (2000) 751-757.
- [5] P.B. KAUFMAN, P. DAYANANDAN, C.I. FRANKLIN, Y. TAKEOKA, Structure and function of silica bodies in the epidermal system of grass shoots, *Annals of Botany*, 55(4) (1985) 487-507.
- [6] S. Agarie, W. Agata, H. Uchida, F. Kubota, P.B. Kaufman, Function of silica bodies in the epidermal system of rice (*Oryza sativa* L.): testing the window hypothesis, *Journal of Experimental Botany*, 47(5) (1996) 655-660.
- [7] D. An, Y. Guo, Y. Zhu, Z. Wang, A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas, *Chemical Engineering Journal*, 162(2) (2010) 509-514.
- [8] M. Madani Hosseini, Y. Shao, J.K. Whalen, Biocement production from silicon-rich plant residues: perspectives and future potential in Canada, *Biosystems Engineering*, 110(4) (2011) 351-362.
- [9] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Research*, 36(11) (2002) 2824-2830.
- [10] F. Ghorbani, S. Kamari, Application of response surface methodology for optimization of methyl orange adsorption by Fe-grafting sugar beet bagasse, *Adsorption Science & Technology*, 35(3-4) (2017) 317-338.

HOW TO CITE THIS ARTICLE

E. Najafi, A. Shahbazi, S. Kamari, Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CS}$ magnetic bio-nanocomposite by silica extracted from wheat straw for removal of Basic Red 46 dye from aqueous solutions. *Amirkabir J. Civil Eng.*, 53 (6) (2021) 525-526

DOI: [10.22060/ceej.2020.17391.6548](https://doi.org/10.22060/ceej.2020.17391.6548)





سنتز بیونانو کامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ با استفاده از سیلیس استخراج شده از کلش گندم جهت حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶ از محلول های آبی

الهام نجفی، افسانه شهبازی*، سوران کمری

پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۲۴
بازنگری: ۱۳۹۸/۱۲/۰۳
پذیرش: ۱۳۹۸/۱۲/۰۵
ارائه آنلاین: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰

کلمات کلیدی:

پسماند کشاورزی
کلش گندم
بیونانو کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$
جذب سطحی
بازیک قرمز ۴۶

خلاصه: کلش گندم به عنوان یک پسماند کشاورزی کم ارزش حاصل از فرآیند برداشت و عمل آوری گندم از مزارع شناخته می شود که سرشار از سیلیس بی شکل می باشد که فرآیند استخراج آن ساده بوده و نیاز به مواد شیمیایی و تجهیزات پیچیده ای ندارد و می تواند به عنوان یک ماده اولیه ارزان قیمت و در دسترس جهت تولید مواد بر پایه سیلیس مورد استفاده قرار گیرد. در مطالعه حاضر، سیلیس بی شکل و فعال از کلش گندم به روش شست و شوی اسیدی با اسیدهای مختلف شامل HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 و H_3PO_4 با موفقیت استخراج گردید و از آن در سنتز نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ استفاده شد. سپس، نانوکامپوزیت سنتز شده توسط گروه عاملی کیتوسان (CS) عامل دار شده تا بیونانو کامپوزیت CS به دست آید. ویژگی های ساختاری مواد تولید شده با استفاده از آنالیزهای XRF، XRD، SEM، BET، VSM، FT-IR و پتانسیل زتا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد، سیلیس بی شکل و فعال با خلوص ۹۶/۵۲٪ با استفاده از شست و شوی اسیدی با HNO_3 از کلش گندم استخراج شده است. همچنین، نتایج حاصل از آنالیز VSM خاصیت سوپر پارامغناطیسی بیونانو کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ را با خاصیت مغناطیسی $1-emu\ g^{-1}$ نشان داد. به علاوه، نتایج حاصل از حذف رنگ نشان داد، میزان حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶ با استفاده از بیونانو کامپوزیت سنتز شده ۹۷٪ بوده و ظرفیت جذب آن $1700\ mg\ g^{-1}$ می باشد که در مقایسه با سایر جاذب ها بسیار بالاتر و مطلوب تر می باشد. جداسازی بیونانو کامپوزیت سنتز شده از محلول های رنگی با استفاده از یک آهنربای خارجی انجام شد.

تشکیل می دهد [۲]. این سیلیس به شکل کریستاله و غیرفعال بوده و برای تبدیل آن به سیلیس بی شکل^۱ و فعال که قابلیت کاربرد در واکنش های شیمیایی و صنایع مختلف را داشته باشد، دمای بسیار بالا (حدود $2000\ ^\circ C$)، مواد شیمیایی مختلف و تجهیزات بسیاری مورد نیاز است. بنابراین، فرآیند بسیار پرهزینه ای خواهد بود و از نظر زیست محیطی نیز یک فرآیند صنعتی با آلودگی بالا می باشد. گیاهانی که ریشه در خاک دارند طی روند رشد خود سیلیس موجود در خاک را به شکل اسید سیلیسیک^۲ جذب می کنند [۴]. برخی از گیاهان همچون خانواده های *Equisetum*

۱- مقدمه

سیلیس (SiO_2) یک ماده خام اولیه است که با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد آن دارای کاربردهای تکنولوژیکی بسیاری از جمله به عنوان عایق های حرارتی، مواد کامپوزیت پرکننده، عامل های تیکسوتروپیک و غیره می باشد [۱]. از جمله موارد استفاده از سیلیس می توان به استفاده از آن در صنایع شیشه سازی، سرامیک سازی، صنایع تولید سیمان، صنایع تولید دارو، صنایع تولید مواد آرایشی و بهداشتی و به طور کلی صنایع تولید مواد بر پایه سیلیس اشاره کرد [۲ و ۳]. سیلیس دومین عنصر از لحاظ فراوانی در پوسته زمین است و حدود ۳۲٪ از وزن آن را

* نویسنده عهده دار مکاتبات: a_shahbazi@sbu.ac.ir

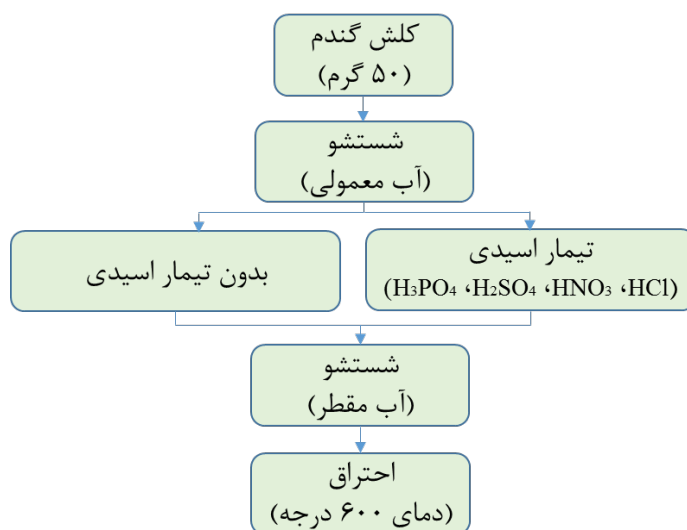
1 Amorphous silica
2 Silicic acid

Cyperaceae و Poaceae غنی از سیلیس بی شکل هستند که آن را به صورت هیدراته ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) در بافت های خود تجمع می دهند [۵]. گونه های گیاهی که مقادیر بسیار زیادی سیلیس در اندام های هوایی خود تجمع می دهند، اصطلاحاً گیاهان جمع کننده سیلیس^۱ یا سوپر جاذب های سیلیس نامیده می شوند. در این گیاهان سیلیس تجمع یافته در محدوده ۵ تا ۳۰٪ وزن خشک گیاه می باشد [۶]. در این زمینه مطالعات زیادی در رابطه با نحوه توزیع، ته نشست، فیزیولوژی و استخراج سیلیس در گیاهانی همچون برنج، گندم، جو و بامبو صورت گرفته است [۷ و ۸]. از طرف دیگر این گیاهان به مقدار بسیار زیادی به صورت پسماند در بخش کشاورزی تولید می شوند. بر اساس آمار سازمان جهانی FAO، در کشورهای در حال توسعه حدود ۴۰٪ از محصولات بخش کشاورزی به پسماند تبدیل می شوند. با توجه به اینکه محصول گندم یک محصول مهم بوده و بیشترین تولید را در جهان و به خصوص در ایران به خود اختصاص می دهد، بنابراین بیشترین پسماند تولید شده نیز مربوط به این محصول می باشد. سالانه حدود ۵۴ میلیون تن پسماند کشاورزی کلش گندم^۲ در سراسر جهان تولید می شود [۹]. کلش گندم اغلب اوقات پس از برداشت محصول گندم در مزارع سوزانده می شود. سوزاندن کلش گندم در مزارع منجر به کاهش مواد آلی خاک شده و در بلند مدت حاصل خیزی خاک را به شدت کاهش می دهد. به علاوه موجب از بین رفتن میکرواگانیزم های موجود در خاک شده و روند طبیعی اکوسیستم های کشاورزی را مختل می نماید. در کنار تمامی این مضرات، محیط زیست را نیز تحت تاثیر قرار داده و موجب آلودگی هوا و آب های سطحی و زیر زمینی نیز می گردد [۱۰]. بنابراین، کلش گندم یکی از پسماندهای عمده کشاورزی است که در سراسر دنیا به فراوانی یافت می شود. کلش گندم دارای سطوح بالایی از سیلیس بی شکل می باشد. لذا این پسماند می تواند منبع اولیه در دسترس و ارزان قیمت برای تولید سیلیس بی شکل جهت مصارف تکنولوژیکی و صنعتی باشد. در مطالعه حاضر، کلش گندم به عنوان یک پسماند کشاورزی کم ارزش جهت تولید سیلیس بی شکل انتخاب گردید. این پسماند جهت استخراج سیلیس بی شکل با استفاده از روش های مختلف بدون آماده سازی و آماده سازی با استفاده از اسید های مختلف (HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 و H_3PO_4) شست و شو و به

روش احتراق در کوره الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. سیلیس در مقایسه با مواد با پوشش آلی در شرایط اسیدی پایدار بوده و بنابراین در برابر واکنش های اکسایشی نیز مقاوم می باشد. از این رو به عنوان یک ماده پوششی مناسب برای حفاظت از سایر مواد عمل می کند. از طرف دیگر، نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس اخیراً به دلیل کارایی بالا در محیط زیست مورد توجه ویژه قرار گرفته اند. علاوه بر این سطح سیلیس با مقدار زیادی هیدروکسیل پوشانده شده است. برخی از این هیدروکسیل ها در سطح سیلیس، یون H^+ را در محلول آبی آزاد کرده و در نتیجه سطح سیلیس دارای مقداری بار منفی شده و این امر باعث سهولت عملکرد نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس می شود. همچنین، پوشش سیلیس می تواند از تجمع و آگلومره شدن نانو ذرات مغناطیسی جلوگیری کرده و پراکندگی آن ها در محلول های آبی را بهبود بخشد [۱۱ و ۱۲]. به این دلایل، سیلیس استخراج شده از پسماند کشاورزی کلش گندم در سنتز بیونانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{CS}$ مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، با استناد به ماده ۵ آیین نامه جلوگیری از آلودگی آب ها، استاندارد خروجی پس آب ها برای آلاینده های رنگی جهت تخلیه به آب های سطحی، تخلیه به چاه جاذب و مصارف کشاورزی و آبیاری 75 mg L^{-1} می باشد. درصد ترکیبات تشکیل دهنده، وضعیت کریستالیزاسیون، شناسایی گروه های عاملی و مورفولوژی سطحی مواد تولید شده با استفاده از آنالیزهای ساختاری طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (X-ray fluorescence)، طیف سنجی پراش پوتو ایکس (X-ray diffraction)، طیف سنجی عبوری مادون قرمز فوریر (Fourier transform infrared spectroscopy)، مغناطیس سنجی نمونه مرتعش (Vibrating sample magnetometer)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscopy)، جذب و واجذب گاز نیتروژن و پتانسیل زتا مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. در نهایت، از بیونانوکامپوزیت سنتز شده به عنوان یک جاذب کارآمد و مؤثر جهت حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶ از محلول های آبی استفاده شد و اثر پارامترهای pH محلول و غلظت آلاینده مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

1 Silica accumulator plants

2 Wheat Straw



شکل ۱. فلودیاگرام فرآیند بهینه سازی استخراج سیلیس از پسماند کشاورزی کلش گندم

Fig. 1. Flow diagram of optimization process of silica extraction from wheat straw agricultural waste

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

کلش گندم مورد استفاده در این مطالعه از مزارع گندم استان گیلان، شهرستان رشت تهیه شد. همچنین، تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش ها شامل اسید هیدروکلریک ۳۷٪ (HCl)، اسید نیتریک ۶۵٪ (HNO₃)، اسید فسفریک ۸۵٪ (H₃PO₄)، اسید سولفوریک ۹۸٪ (H₂SO₄)، سدیم هیدروکساید ۹۹٪ (NaOH)، کلرید آهن شش آبه (FeCl₃/۶H₂O)، کلرید آهن چهار آبه (FeCl₃/۴H₂O)، آمونیوم هیدروکساید ۲۵٪ (NH₄OH)، اسید استیک (CH₃COOH)، گلووتارآلدئید ۲۵٪ (C₅H₈O₇)، اتانول (C₂H₅OH) و کیتوسان (C₇H₁₁NO₄) از شرکت مرک (Merck) آلمان خریداری شدند. تمامی آزمایش ها با استفاده از آب مقطر تهیه شده با دستگاه آب مقطر گیری مدل Raymand انجام گردیدند.

۲-۲- بهینه سازی استخراج سیلیس از کلش گندم

بهینه سازی استخراج سیلیس از کلش گندم به روش های مختلف احتراق^۱ و شست و شوی اسیدی^۲ به صورت زیر انجام شد [۳]:

۲-۲-۱- روش احتراق

در این روش ابتدا مقدار ۵۰ g کلش گندم وزن شد. سپس چند مرتبه با آب معمولی و یک مرتبه با آب مقطر شست و شو داده شد. در نهایت، در کوره الکتریکی با دمای ۶۰۰ °C به مدت ۶ h با شیب دمایی ملایم (۱۰ °C min⁻¹) احتراق داده شد و مقدار خاکستر باقی مانده وزن گردید.

۲-۲-۲- روش شست و شوی اسیدی

در این روش ابتدا مقدار ۵۰ g کلش گندم وزن شد. سپس چند مرتبه با آب معمولی و یک مرتبه با آب مقطر شست و شو داده شد. در ادامه، در محلول های اسیدی ۱ N (اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک، اسید سولفوریک و اسید فسفریک) در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۱ h شست و شو داده شد (۲۰ ml محلول اسیدی به ازای هر گرم کلش گندم). در ادامه چند مرتبه با آب معمولی شست و شو داده شد تا pH آن خنثی گردید و در نهایت یک مرتبه با آب مقطر شست و شو داده شد. سپس به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار داده شد تا رطوبت آن کاهش یافت. در ادامه به مدت ۱۲ h یا یک شب در دمای ۷۰ °C در آون خشک گردید. در نهایت، در کوره الکتریکی با

1 Combustion
2 Acid treatment

به روش پیوندزنی^۱ پس از تهیه نمونه با محلول n-هگزان به عنوان حلال طی فرآیند رفلاکس به صورت زیر انجام شد [۳]. به این منظور ابتدا ماده $Fe_3O_4@SiO_2$ سنتز شده در مرحله قبل به مدت ۶ h در دمای $100^\circ C$ در آون خلأ خشک شد تا رطوبت آن کاملاً گرفته شد. در ادامه ۳ g از ماده کیتوسان در ۳۰۰ mL محلول اسید استیک ۳٪ حل شد و سپس مقدار ۱ g از ماده $Fe_3O_4@SiO_2$ به آن اضافه گردید. سپس ۲ mL از محلول گلو تار آلدئید به آن اضافه شده و به مدت ۲ h در دمای $60^\circ C$ رفلاکس شد. ماده جامد به دست آمده با استفاده از اسید استیک، اتانول و آب مقطر شست و شو داده شد تا pH آن به حدود ۷ رسید. در نهایت ماده $Fe_3O_4@SiO_2@$ CS سنتز شده به مدت ۱۲ h در دمای $50^\circ C$ خشک شده و مورد استفاده قرار گرفت [۱۵ و ۱۴].

۲-۵- تجهیزات مورد استفاده

به منظور تعیین درصد ترکیبات تشکیل دهنده سیلیس استخراج شده از کلش گندم از روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF) گرفته شده با دستگاه مدل Philips PW۱۴۸۰ استفاده گردید. همچنین، جهت بررسی وضعیت کریستالیزاسیون سیلیس استخراج شده و بررسی ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده از روش پراش پرتو ایکس (XRD) گرفته شده با دستگاه مدل Philips X'pert استفاده شد. الگوی XRD با استفاده از تابش با طول موج $40/1 \text{ \AA}$ و در ولتاژ ۴۰ kV و با شدت ۳۰ mA به دست آمد که جهت تهیه الگوی وضعیت کریستالیزاسیون سیلیس استخراج شده و نانوکامپوزیت سنتز شده، زاویه پراش در مقیاس 2θ از ۱ تا 70° اسکن گردید. علاوه بر این، آنالیز طیف سنج عبوری مادون قرمز فوریر (FT-IR) با استفاده از دستگاه مدل BRUKER VECTOR ۲۲ در دامنه 4000 تا 400 cm^{-1} با به کار بردن روش قرص KBr انجام گردید. ویژگی های سطحی ساختار سیلیس استخراج شده و نانوکامپوزیت سنتز شده و ترکیب عنصری نانوکامپوزیت سنتز شده، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تهیه شده با دستگاه مدل TESCAN MIRA۳ مورد بررسی قرار گرفتند. جهت بررسی خواص مغناطیسی نانو مواد سنتز شده از آنالیز VSM گرفته شده با دستگاه مدل Daneshpajouh MDKB در گستره مغناطیسی

دمای $600^\circ C$ به مدت ۶ h با شیب دمایی ملایم ($10^\circ C \text{ min}^{-1}$) احتراق داده شد و پس از سرد شدن مقدار خاکستر باقی مانده وزن گردید. فرآیند بهینه سازی استخراج سیلیس از پسماند کشاورزی کلش گندم به صورت شماتیکی در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$

نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) به روش هم رسوبی شیمیایی سنتز شدند [۱۳]. به این منظور، ۱۰/۴ g کلرید آهن (III) و ۴ g کلرید آهن (II) تحت اتمسفر گاز نیتروژن در ۲۰۰ mL آب مقطر اکسیژن زدایی شده به روش مکانیکی حل شده و سپس به مدت ۱ h در دمای $50^\circ C$ سونیکیت شدند. در ادامه ۱۲۰ mL محلول NH_4OH ۲۵٪ تحت اتمسفر گاز نیتروژن و اختلاط مکانیکی شدید به صورت قطره قطره به محلول بالا افزوده شد و به مدت ۳۰ min اختلاط یافت تا pH آن به ۸ رسید. نانو ذرات مغناطیسی به دست آمده با استفاده از یک آهن ربای خارجی جدا سازی شده و سه مرتبه با ۵۰ mL آب مقطر شست و شو داده شدند. در نهایت نانو ذرات آهن سنتز شده در دمای $70^\circ C$ به مدت ۲۴ h در آون خشک شدند. در ادامه، ابتدا در ظرف (a) مقدار ۴۰۰ mL آب مقطر در یک بالن حجمی ۵۰۰ mL با استفاده از گاز نیتروژن به مدت ۵ دقیقه اکسیژن زدایی شد. سپس، مقدار ۲ g پودر Fe_3O_4 به دست آمده تحت اتمسفر گاز نیتروژن به محلول بالا افزوده شد و در دمای $80^\circ C$ به مدت ۱ ساعت سونیکیت شد. سپس در ظرف (b) مقدار ۴/۱ g پودر سیلیس استخراج شده از کلش گندم و ۲ g NaOH در ۴۰ mL آب مقطر حل شده و در دمای $80^\circ C$ به مدت ۲۴ h رفلاکس شد. محلول ظرف (b) تحت اختلاط مکانیکی شدید به صورت قطره قطره به محلول ظرف (a) اضافه شد. pH محلول حاصل با استفاده از HCl در ۶ تنظیم شده و در دمای $80^\circ C$ به مدت ۵ ساعت رفلاکس گردید. رسوب به دست آمده با استفاده از آهن ربای خارجی جداسازی و سه مرتبه با آب مقطر شست و شو داده شد. $Fe_3O_4@SiO_2$ سنتز شده در دمای $70^\circ C$ به مدت ۲۴ h خشک شد.

۲-۴- فرآیند عامل دار کردن نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$

عامل دار کردن ماده $Fe_3O_4@SiO_2$ با استفاده از ماده کیتوسان جهت استفاده از گروه عاملی آمین (NH_2) موجود بر روی سطح آن

$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (2)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب رنگ بازیک قرمز ۴۶ توسط جاذب C_i (mg g⁻¹)، غلظت اولیه رنگ بازیک قرمز ۴۶ (mg L⁻¹)، C_e غلظت تعادلی رنگ بازیک قرمز ۴۶ (mg L⁻¹)، V حجم محلول (mL) و W وزن جاذب (g) می باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات ساختاری مواد تولید شده

۳-۱-۱- آنالیز فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

جدول ۱ نتایج آنالیز XRF مربوط به نمونه‌های خاکستر به جای مانده کلش گندم با روش‌های مختلف آماده‌سازی را نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود یکی از اثرات شست و شوی اسیدی حذف ناخالصی‌های فلزی و به خصوص اکسیدهای CaO، K₂O و P₂O₅ است. همچنین، درصد خلوص سیلیس که یک پارامتر بسیار مهم می‌باشد در نمونه‌های آماده‌سازی شده دارای تفاوت چشمگیری با نمونه آماده‌سازی نشده است. در این بین، نمونه آماده‌سازی شده با HNO₃ دارای بیش‌ترین خلوص سیلیس یعنی ۹۶/۵۲٪ می‌باشد. از طرف دیگر، پارامتر LOI^۱ که نشان دهنده مقدار مواد آلی نسوخته و باقی‌مانده در سیلیس به دست آمده است، در نمونه آماده‌سازی شده با اسید نیتریک دارای کمترین مقدار است. بنابراین، در این مطالعه از روش آماده‌سازی با استفاده از HNO₃ به عنوان روش بهینه جهت استخراج سیلیس از پسماند کشاورزی کلش گندم استفاده گردید. در مجموع، دلیل تفاوت در پاسخ‌های جدول ۱ به روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه و اثرات اسیدهای مختلف بر ماتریس کلش گندم مربوط می‌باشد.

۳-۱-۲- بازده^۲

شکل ۲ میزان بازدهی سیلیس استخراج شده از پسماند کشاورزی کلش گندم با استفاده از روش‌های مختلف آماده‌سازی را نشان می‌دهد. همان طور که در این نمودار مشاهده می‌شود، بیش‌ترین میزان خاکستر به جای مانده پس از احتراق، مربوط به کلش گندم

۹۰۰۰ تا ۹۰۰۰ Oe استفاده شد. اندازه‌گیری ایزوترم‌های جذب و واجذب گاز نیتروژن با استفاده از دستگاه مدل BEL BELsorp- mini II انجام شد. محاسبه مساحت سطح ویژه با استفاده از روش BET و محاسبه توزیع اندازه حفرات با استفاده از روش BJH انجام شدند. آنالیز پتانسیل زتا در pH های مختلف ۲ تا ۸ با استفاده از دستگاه مدل Malvern ZEN^۳۶۰۰ انجام شد.

۲-۶- آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته

به منظور انجام آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته، ابتدا یک محلول استاندارد با غلظت ۱۰۰۰ mg L⁻¹ رنگ بازیک قرمز ۴۶ در آب مقطر تهیه شد. pH اولیه محلول‌ها با استفاده از محلول‌های ۰/۱ M HCl و NaOH با استفاده از دستگاه pH متر مدل BEL W^۳B تنظیم شد. آزمایش‌های جذب با اضافه کردن مقدار از پیش تعیین شده جاذب Fe₃O₄@SiO₂@CS (۰/۰۵ g L⁻¹) به یک ارلن مایر ۲۵۰ mL محتوی ۱۰۰ mL غلظت‌های از پیش تعیین شده رنگ بازیک قرمز ۴۶ (۶۰-۸۰ mg L⁻¹) با pH های از پیش تعیین شده (۵-۷) انجام شد. این محدوده‌ها با استفاده از پیش آزمایش‌های انجام شده و مقادیر گزارش شده در مقالات انتخاب شدند. سپس، محلول‌ها با سرعت ۳۰۰ rpm به مدت ۱۲۰ min اختلاط یافتند. در ادامه، محلول‌ها با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی فیلتر شده و مقادیر غلظت رنگ باقی مانده در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل UVCON XS در طول موج (λ_{max}) ۵۳۰ nm آنالیز شدند. تمامی آزمایش‌ها سه بار تکرار شده و مقادیر میانگین گزارش شدند. کارایی حذف (R(%)) رنگ بازیک قرمز ۴۶ با استفاده از معادله (۱) به دست آمد [۲]:

$$R \text{ (\%)} = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که در آن R کارایی حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶ (%)، C_i غلظت اولیه رنگ بازیک قرمز ۴۶ (mg L⁻¹) و C_t غلظت رنگ بازیک قرمز ۴۶ (mg L⁻¹) در زمان t (min) می‌باشد. همچنین، ظرفیت جذب رنگ بازیک قرمز ۴۶ (mg g⁻¹) (q_e) با استفاده از معادله (۲) به دست آمد [۳]:

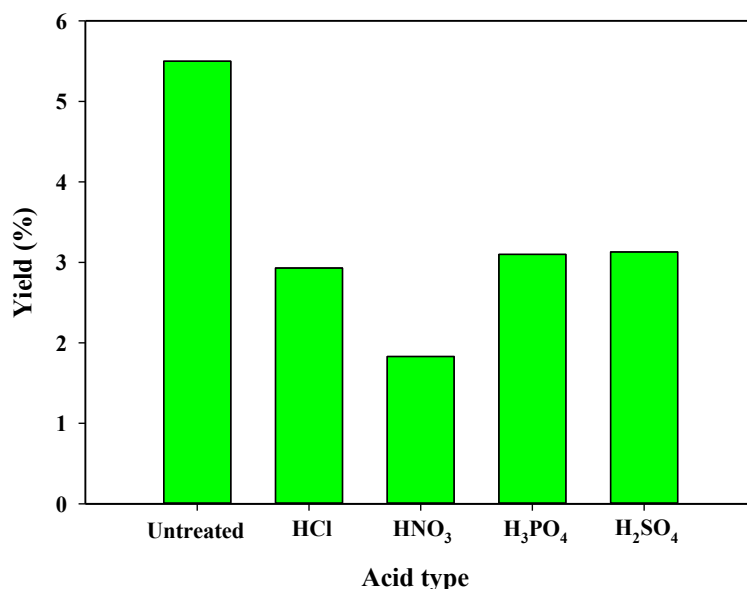
1 Loss on Ignition

2 Yield

جدول ۱. نتایج آنالیز XRF سیلیس استخراج شده از کلش گندم با روش‌های مختلف آماده سازی

Table 1. XRF analysis results of silica extracted from wheat straw by different preparation methods

ترکیبات موجود در خاکستر (%)					روش آماده سازی
LOI	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O	SiO ₂	
۰/۶۹	۲/۷۲	۱۱/۰۴	۱/۸۲	۶۶/۰۳	بدون آماده سازی
۱/۱۰	۰/۸۶	۳/۴۹	۱/۲۶	۸۸/۶۱	آماده سازی با HCl
۰/۵۹	۰/۲۴	۰/۹۲	۰/۳۰	۹۶/۵۲	آماده سازی با HNO ₃
۱/۶۶	۲/۰۴	۱/۳۳	۰/۶۹	۹۱/۰۸	آماده سازی با H ₂ SO ₄
۲/۷۹	۰/۹۸	۰/۷۳	۰/۲۱	۹۳/۸۳	آماده سازی با H ₃ PO ₄



شکل ۲. بازده استخراج سیلیس بر حسب روش‌های مختلف آماده سازی

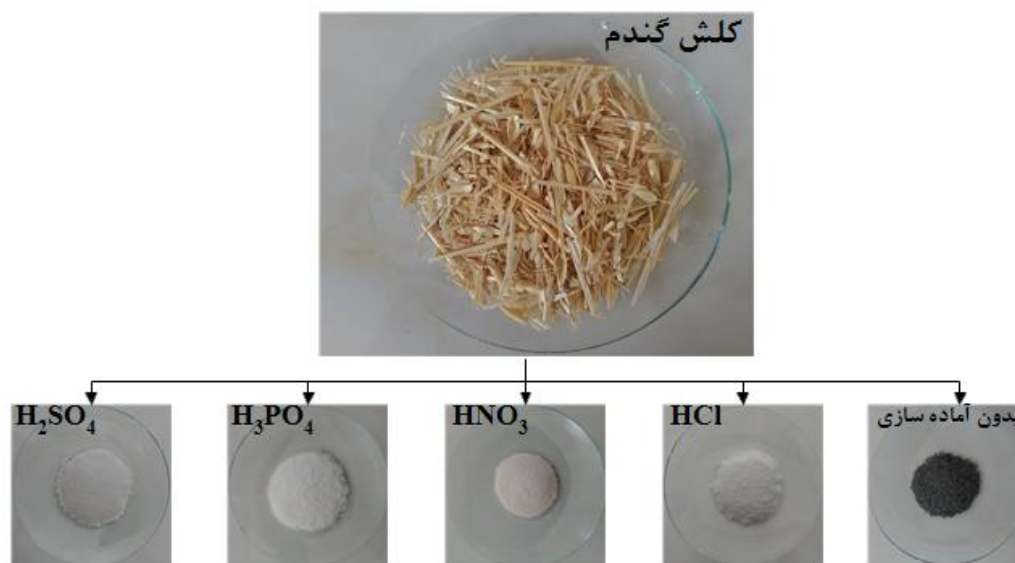
Fig. 2. Silica extraction yield according to different preparation methods

در توافق کامل با نتایج حاصل از آنالیز XRF می باشد، به صورتی که کمترین درصد خلوص سیلیس مربوط به نمونه آماده سازی نشده و بیشترین درصد خلوص سیلیس مربوط به نمونه آماده سازی شده با استفاده از HNO₃ می باشد.

۳-۱-۳- شکل ظاهری سیلیس استخراج شده

در شکل ۳ شکل ظاهری مربوط به کلش گندم، نمونه بدون آماده سازی و نمونه‌های آماده سازی شده با اسیدهای مختلف نشان داده شده است. به دلیل عدم آماده سازی کلش گندم مواد کربنی موجود

بدون آماده سازی می باشد. این امر می تواند به این دلیل باشد که در روش آماده سازی نشده ناخالصی‌ها و مواد کربنی به طور کامل نسوخته و از ماتریس نمونه خارج نشده اند. بنابراین میزان خاکستر بیشتری از آن به جای مانده است. همچنین، کمترین خاکستر به جای مانده پس از احتراق نمونه مربوط به کلش گندم آماده سازی شده با استفاده از HNO₃ می باشد. در این رابطه می توان گفت، HNO₃ بیشترین اثر را بر ماتریس نمونه داشته و بیشترین میزان ناخالصی را از نمونه حذف کرده است. از این رو، پس از احتراق نمونه میزان خاکستر کمتری به جای مانده است. نتایج حاصل از این بررسی



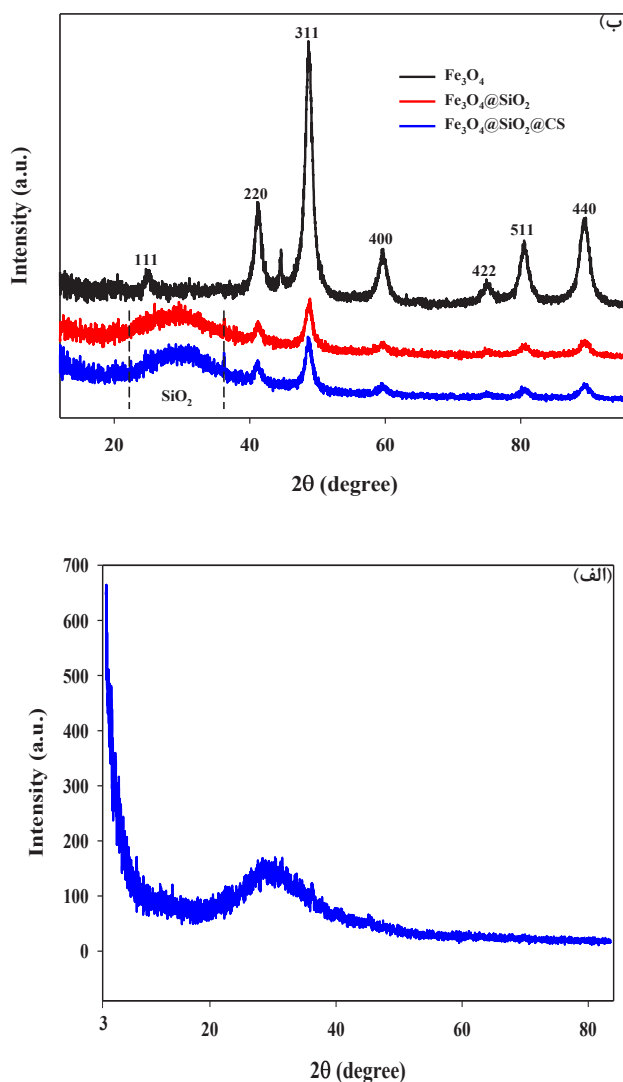
شکل ۳. تصاویر مربوط به کلش گندم و سیلیس استخراج شده از آن با استفاده از اسیدهای مختلف
Fig. 3. Images of wheat straw and silica extracted from it using various acids

بوده و می تواند به عنوان ماده اولیه موثر و کارآمد جهت تولید مواد بر پایه سیلیس مورد استفاده قرار گیرد. همچنین نتایج به دست آمده در این بخش در توافق با نتایج به دست آمده از تحقیقات پیشین می باشد [۱۶]. در شکل ۴-ب نمودار مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@CS$ هفت پیک مشخص در محدوده زوایای 2θ ، 40° ، 50° ، 60° ، 78° ، 80° و 90° در مقیاس 2θ ملاحظه می گردد که مربوط به صفحات ۱۱۱، ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۴۲۲، ۵۱۱ و ۴۴۰ می باشند که تایید کننده ساختار کریستالی مکعبی اسپینلی Fe_3O_4 می باشد. همان طور که در دیده می شود، شدت پیکها در نمودارهای مربوط به نمونه های $Fe_3O_4@CS$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ کاهش یافته است که به ترتیب نشان دهنده پوشیده شدن سطح آن ها با لایه ای از سیلیس بی شکل و گروه عاملی کیتوسان می باشد [۱۷]. پیک گسترده موجود در محدوده زوایای 20° تا 40° در مقیاس 2θ به وجود لایه سیلیس بی شکل در اطراف Fe_3O_4 به عنوان پوسته و تشکیل نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ اشاره دارد. همچنین، وجود پیکهای مشابه در این نمودارها حاکی از پایدار ماندن و حفظ ساختار کریستالی Fe_3O_4 بعد از قرار گرفتن پوشش سیلیس بر سطح آن می باشد [۱۸]. وجود

در آن به طور کامل نسوخته و سیلیس تولید شده از آن به رنگ تیره دیده می شود و استفاده از روش آماده سازی اسیدی قبل از احتراق می تواند این مشکل را برطرف سازد و پس از آماده سازی اسیدی، سیلیس تولید شده کاملاً به رنگ سفید خواهد بود. همان گونه که مشاهده می شود، سیلیس استخراج شده با استفاده از اسید نیتریک نسبت به سایر روش ها دارای رنگ روشن تر می باشد که این امر نشان دهنده پایین بودن میزان ناخالصی و بالا بودن درصد خلوص آن می باشد.

۳-۱-۴- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۴-الف نمودار آنالیز XRD مربوط به سیلیس استخراج شده از کلش گندم به روش شست و شوی اسیدی با استفاده از HNO_3 را نشان می دهد. همان گونه که از نمودار مشخص است سیلیس استخراج شده دارای یک پیک پهن و تپه مانند در محدوده زوایای 20° تا 40° در مقیاس 2θ می باشد که اصلی ترین ویژگی سیلیس بی شکل است [۱۵]. بی شکل بودن یک پارامتر مهم و اثرگذار در رابطه با سیلیس می باشد، زیرا سیلیس کریستاله غیرفعال بوده و قابلیت شرکت در واکنش های شیمیایی را نداشته و از کیفیت و کارایی آن کاسته می شود. بنابراین، سیلیس تولید شده در این مطالعه بی شکل



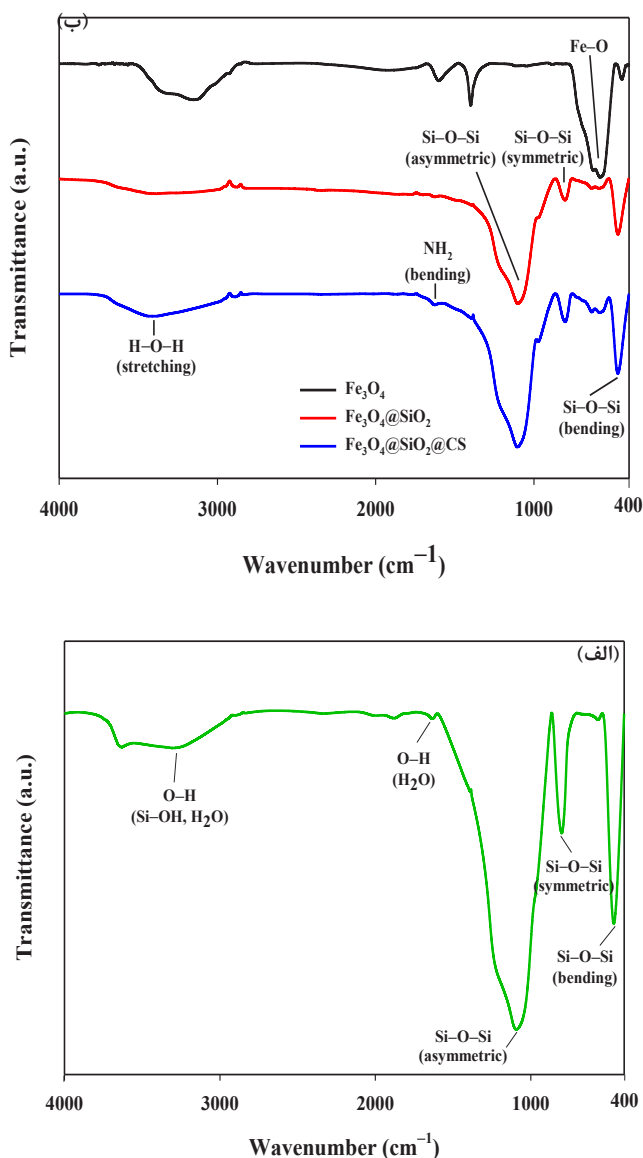
شکل ۴. الف) نمودار آنالیز XRD سیلیس استخراج شده از کلش گندم و ب) الگوی XRD نانومواد مغناطیسی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $CS@SiO_2@Fe_3O_4$
Fig. 4. (a) XRD analysis graph of silica extracted from wheat straw and (b) XRD pattern of Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$ and $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ magnetic nanomaterials

مولکول‌های جذب شده آب روی سطح سیلیس می‌باشد [۱۶]. همچنین، باند ضعیف جذبی در محدوده طول موج 1623 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند O-H موجود در مولکول‌های جذب شده آب می‌باشد [۲۰]. به علاوه، باندهای جذبی بلند و شاخص در محدوده طول موج 1094 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن، در محدوده طول موج 801 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن و در محدوده طول موج 467 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی ساختار شبکه‌ای سیلوکسان (Si-O-Si) می‌باشند و این سه باند شاخصه اصلی سیلیس می‌باشند [۲۱]. در شکل ۵-ب الگوی

یک پراش اوجی جدید در الگوی $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ در 25° نشان دهنده اتصال موفقیت‌آمیز کیتوسان بر سطح $Fe_3O_4@SiO_2$ و تشکیل بیونانو کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ می‌باشد [۱۹].

۳-۱-۵- طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR)

الگوی FT-IR مربوط به سیلیس استخراج شده از کلش گندم در شکل ۵-الف نشان داده شده است. در این نمودار باند پهن جذب در محدوده طول موج 3307 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (O-H) و سیلانول (Si-OH) در سیلیس و



شکل ۵. (الف) نمودار آنالیز FT-IR سیلیس استخراج شده از کلش گندم و (ب) طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄@SiO₂ و Fe₃O₄@SiO₂@CS.

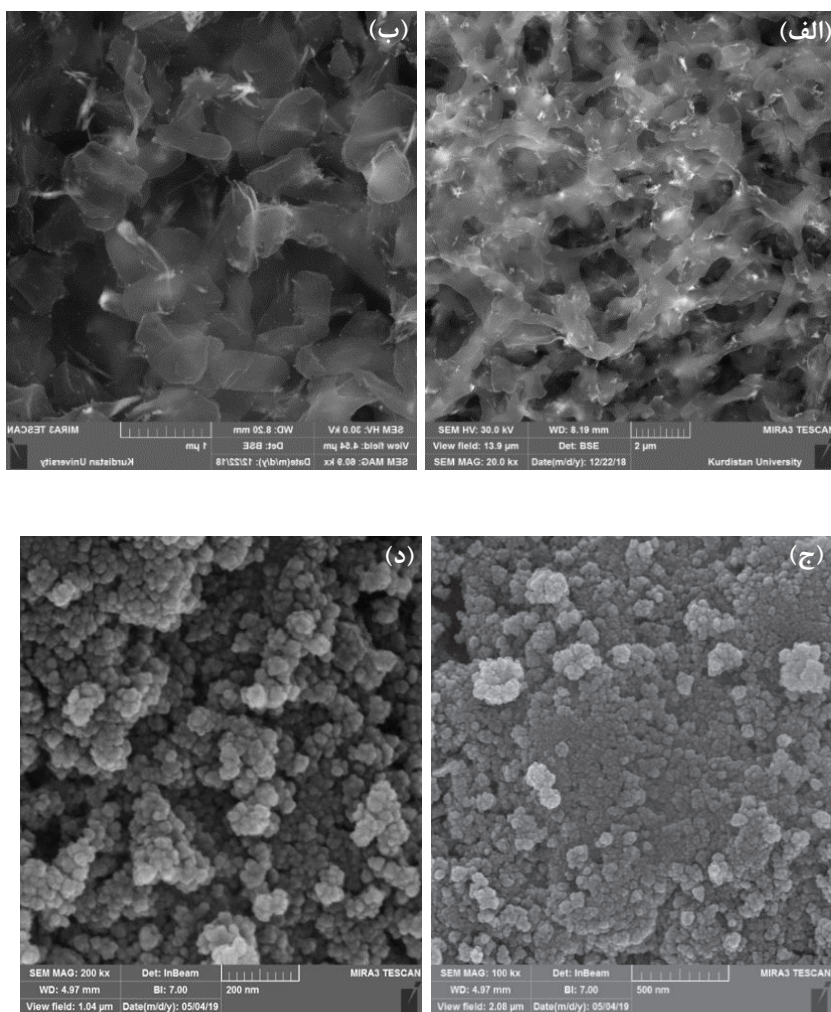
Fig. 5. (a) FT-IR analysis graph of silica extracted from wheat straw and (b) FT-IR spectra of Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ and Fe₃O₄@SiO₂@CS magnetic nanoparticles

و خمشی و جذب فیزیکی مولکول‌های آب اشاره دارد. نوار جذبی ضعیفی که در ناحیه 1850 cm^{-1} مشاهده می‌شود حاکی از اتصال و قرارگیری گروه عاملی بر سطح بیونانوکامپوزیت Fe₃O₄@SiO₂@CS می‌باشد. با توجه به طیف‌های به دست آمده از ساختار نانومواد سنتز شده می‌توان به استقرار مناسب لایه‌ها و گروه عاملی اشاره کرد.

۳-۱-۶- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۶-الف و ب تصاویر مربوط به آنالیز SEM سیلیس استخراج شده از کلش گندم را نشان می‌دهند. همان گونه که در این تصاویر

FT-IR نانومواد Fe₃O₄@SiO₂، Fe₃O₄@SiO₂@CS و Fe₃O₄@SiO₂@CS نشان داده شده است. نوار جذبی ظاهر شده در نمودار مربوط به نانو ذرات Fe₃O₄ در ناحیه 600 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه Fe-O است که به خاصیت مغناطیسی Fe₃O₄ مربوط می‌شود. در ناحیه 850 cm^{-1} و 1250 cm^{-1} به ترتیب ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si در لایه سیلیس مشاهده می‌شود و نشان می‌دهد که پوشش سیلیسی بر سطح نانوذرات Fe₃O₄ قرار گرفته است [۲۲ و ۱۹]. نوار جذبی گسترده که در محدوده طول موج‌های 2990 و 3075 cm^{-1} مشاهده می‌شود به ارتعاشات کششی



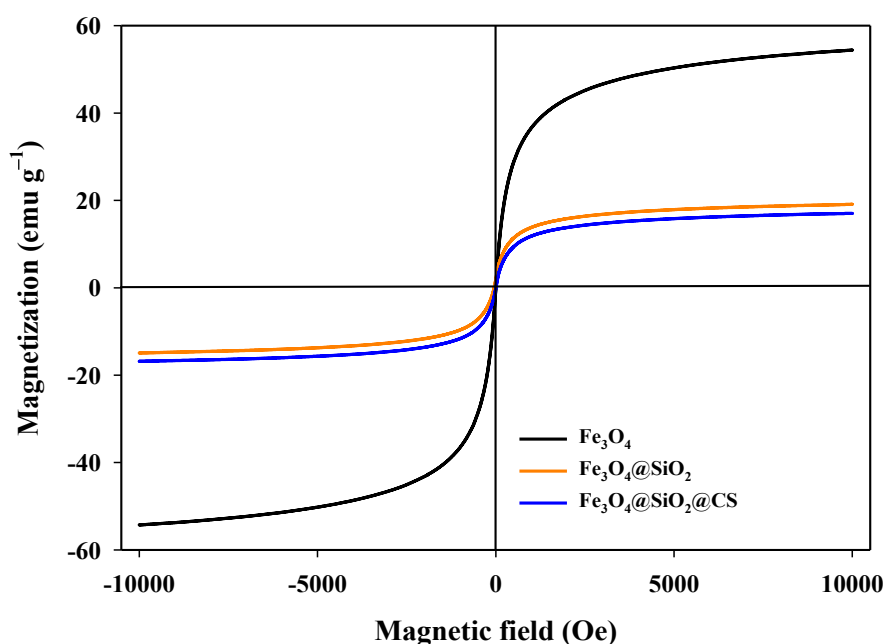
شکل ۶. (الف) و (ب) تصاویر SEM سیلیس استخراج شده از کلش گندم با دو بزرگنمایی ۲ و ۱ میکرومتر و (ج) و (د) تصاویر SEM نانوکامپوزیت $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ با دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر

Fig. 6. (a) and (b) SEM images of silica extracted from wheat straw with two magnifications of 2 and 1 μm and (c) and (d) SEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanocomposite with two magnifications of 500 and 200 nm

عنصری نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ نیز به وسیله تکنیک SEM مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۶-ج و د مشاهده می شود نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ کروی شکل بوده و ذرات آن دارای قطری معادل ۱۳ nm می باشند.

۳-۱-۷- آنالیز مغناطیس سنجی نمونه مرتعش (VSM)
نتایج آنالیز VSM نانومواد $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ ، Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@CS$ در شکل ۷ نشان داده شده اند. همان طور که در نمودار مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 مشاهده می شود، خاصیت مغناطیسی این نانوذرات در حدود $55/48 \text{ emu g}^{-1}$ در 9000 Oe

مشاهده می شود، ساختار سطحی و ویژگی های مورفولوژی سیلیس استخراج شده به خوبی مشخص می باشد. بر اساس این تصاویر می توان گفت که ذرات سیلیس استخراج شده کروی نبوده و دارای ساختارهای نامنظم است. ساختار دیده شده در این تصاویر، فیبر مانند بوده و نشان از بی شکل بودن سیلیس استخراج شده می باشد. نتایج به دست آمده از این آنالیز به خوبی تایید کننده نتایج به دست آمده از آنالیز XRD می باشد. به طور کلی می توان گفت نتایج به دست آمده نشان می دهند سیلیس استخراج شده از کلش گندم بی شکل و فعال بوده و قابلیت استفاده در تولید مواد بر پایه سیلیس را دارا می باشد. همچنین، شکل، اندازه، مورفولوژی سطح و ترکیب



شکل ۷. منحنی‌های خاصیت مغناطیسی نانو ذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $CS@SiO_2@Fe_3O_4$

Fig. 7. Magnetic properties curves of Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$ and $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ magnetic nanoparticles

۳-۱-۸- آنالیز مساحت سطح ویژه (BET)

مساحت سطح ویژه مواد نانو سنتز شده $Fe_3O_4@SiO_2$ ، $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ و $CS@SiO_2@Fe_3O_4$ با استفاده از آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن (N_2) تعیین شد که نتایج آن در جدول ۲ خلاصه شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که مساحت سطح ویژه نانو ذرات Fe_3O_4 پس از پوشش داده شدن با سیلیس استخراج شده از کلش گندم کاهش یافته است. همچنین، مساحت سطح ویژه نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2$ پس از عامل دار شدن با گروه عاملی آمین (NH_2) حاصل از کیتوسان کاهش یافته است. این کاهش در مقادیر تمامی خصوصیات بافتی مواد می تواند به دلیل حضور سیلیس و گروه عاملی در سطح و ممانعت از جذب مولکول های گاز نیتروژن باشد [۲۳].

۳-۱-۹- آنالیز پتانسیل زتا (zeta potential)

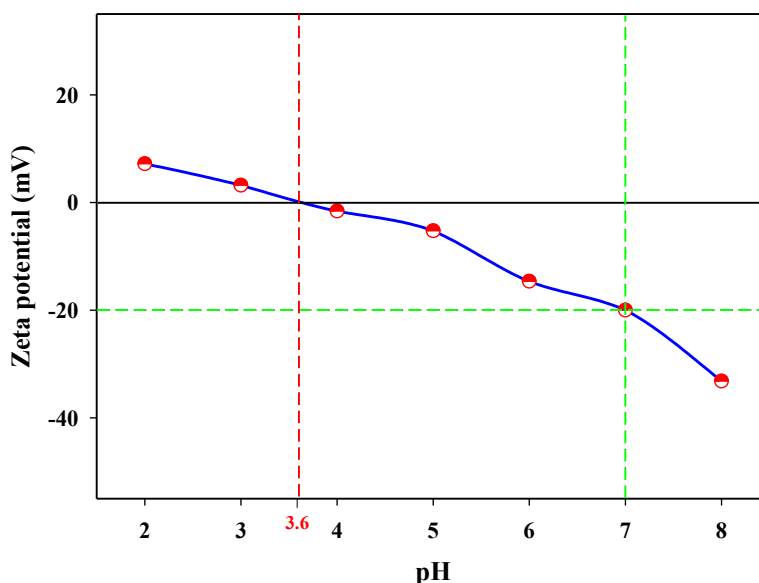
نتایج حاصل از آنالیز پتانسیل زتای بیونانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ در pH های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، مقادیر پتانسیل زتا بین $-31/8$ تا

می باشد که نشان دهنده خاصیت سوپر پارامغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 بوده و همچنین نشان می دهد که نانوذرات Fe_3O_4 جهت سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ مناسب هستند. با احاطه شدن نانو ذرات Fe_3O_4 توسط پوسته سیلیسی، میزان خاصیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ در حدود $19/60 \text{ emu g}^{-1}$ در 9000 Oe به دست آمد که این کاهش به دلیل قرارگیری پوسته غیرمغناطیسی سیلیس در اطراف نانو ذرات Fe_3O_4 است. حلقه های هیسترسیس مغناطیسی نشان داد که مقدار اشباع مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ در حدود $17/55 \text{ emu g}^{-1}$ در 9000 Oe می باشد و این تفاوت کم در خاصیت مغناطیسی نشان داد که گروه عاملی قرار گرفته بر سطح نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ بیونانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ تاثیر چندانی بر خاصیت مغناطیسی بیونانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ نداشته است. از طرف دیگر، خاصیت مغناطیسی بالای بیونانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ به این معنی است که می توان به راحتی آن را از محلول های آبی توسط یک آهن ربای خارجی جداسازی و بازیابی کرد [۲۲ و ۱۸].

جدول ۲. خصوصیات بافتی نانو مواد تولید شده.

Table 2. Textural characteristics of produced nanomaterials

V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	D_{BJH} (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	نمونه
۰/۳۷	۱۳/۹۶	۸۸/۴۵	Fe_3O_4
۰/۳۳	۱۳/۴۸	۷۹/۸۶	$Fe_3O_4@SiO_2$
۰/۲۸	۱۳/۰۳	۷۱/۳۸	$Fe_3O_4@SiO_2@CS$



شکل ۸. آنالیز پتانسیل زتای $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ در pH های مختلف

Fig. 8. Zeta potential analysis of $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ at different pHs

شده $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ مقایسه شد. نتایج نشان داد که جاذب عامل دار شده $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ به نسبت ۱:۲ پتانسیل بالاتری برای حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶ از محلول های آبی دارد. بنابراین، جاذب عامل دار شده $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ در تمام آزمایش های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶ با استفاده از جاذب عامل دار شده $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ در مقایسه با جاذب عامل دار نشده $Fe_3O_4@SiO_2$ در شرایط pH برابر با ۵ (بدون دست کاری pH محلول)، دوز جاذب $0.5 g L^{-1}$ و غلظت رنگ $100 mg L^{-1}$ انجام شد. نتایج مربوط به حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶ در شکل ۹ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود جاذب عامل دار شده $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ کارایی حذف و ظرفیت جذب بالاتری برای رنگ بازیک قرمز ۴۶ در

۸/۱ به دست آمدند و نقطه ایزوالکتریک بیونانو کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ در pH حدود ۳/۶ به دست آمد که نشان می دهد سطح $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ در مقادیر pH بالاتر از ۳/۶ به صورت منفی شارژ می شود که جهت جذب آلاینده های کاتیونی بسیار مطلوب می باشد [۲۴].

۳-۲- مطالعه اثر متغیرهای فرآیند بر فرآیند حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶

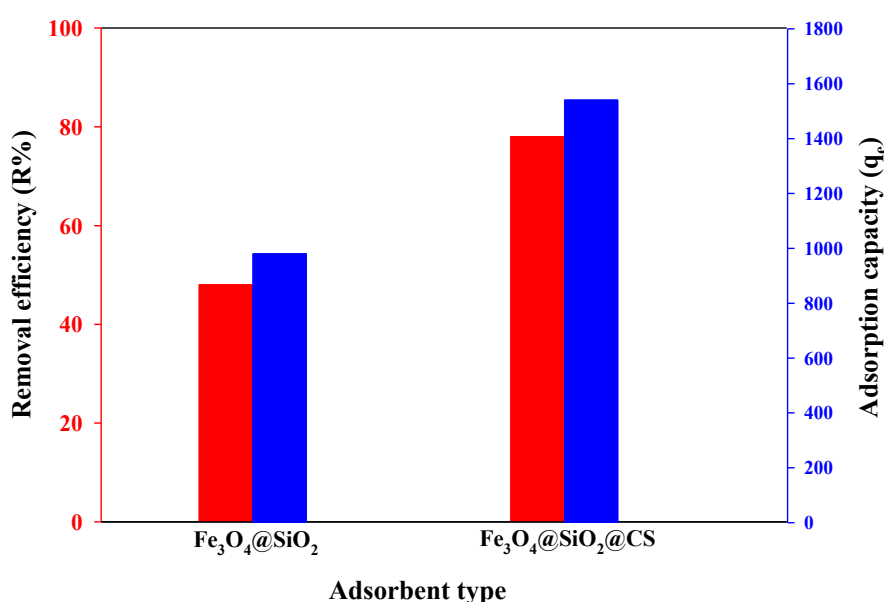
۳-۲-۱- اثر عامل دار کردن جاذب بر کارایی حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶

به عنوان آزمایش های اولیه، کارایی حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶ با استفاده از دو جاذب عامل دار نشده $Fe_3O_4@SiO_2$ و عامل دار

۳-۲-۲- اثر pH بر کارایی حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶

به منظور بررسی اثر pH محلول بر میزان کارایی حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶، رنج pH با در نظر گرفتن عدد پتانسیل زتا در محدوده ۵ تا ۷ در نظر گرفته شد. آزمایش های بررسی اثر pH، با استفاده از محلول رنگی با غلظت 100 mg L^{-1} و دوز جاذب 0.05 L^{-1} انجام شد. نتایج بررسی اثر pH محلول بر میزان کارایی حذف و ظرفیت جذب رنگ بازیک قرمز ۴۶ در جدول ۳ آورده شده است. نتایج نشان داد که بیشترین میزان حذف رنگ در pH ۶ اتفاق

مقایسه با جاذب عامل دار نشده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ در شرایط یکسان دارد. کارایی حذف و ظرفیت جذب جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ برای رنگ بازیک قرمز ۴۶ به ترتیب ۴۷/۵۴٪ و $980/186 \text{ mg g}^{-1}$ بود، در حالی که کارایی حذف و ظرفیت جذب جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}$ به ترتیب ۷۷/۴۷٪ و $1540/101 \text{ mg g}^{-1}$ بود. این افزایش در کارایی حذف و ظرفیت جذب را می توان به توزیع گروه های عاملی CS در سطح $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}$ نسبت داد که باعث افزایش سایت های اتصال فعال برای جذب موثر می شوند [۲۵].



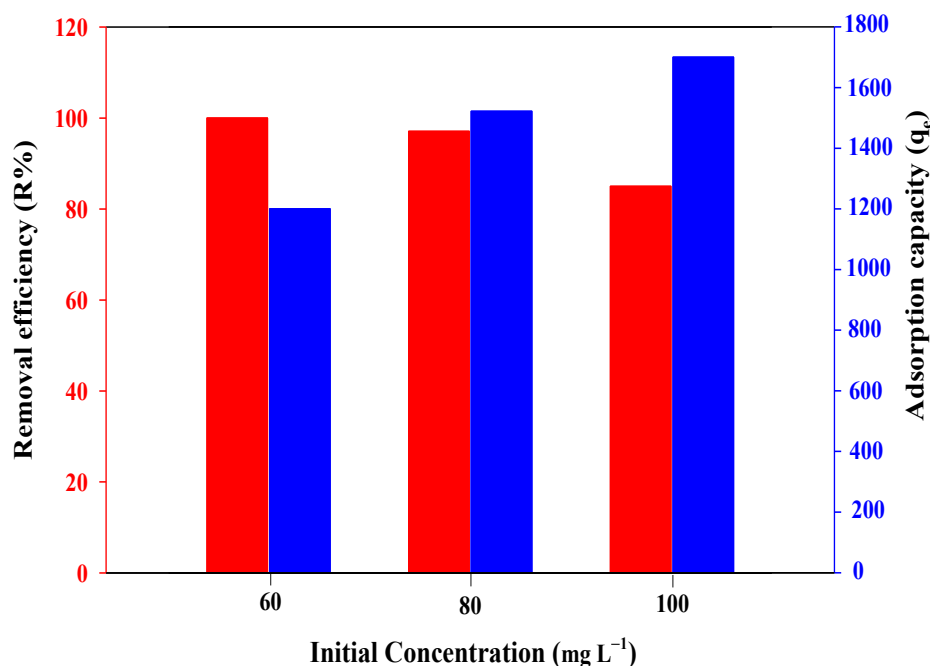
شکل ۹. مقایسه میزان حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶ با استفاده از دو جاذب عامل دار نشده $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ و عامل دار شده $\text{CS}@\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

Fig. 9. Comparison of Basic Red 46 dye removal amount using two unfunctionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}$ adsorbents

جدول ۳. اثر pH بر میزان حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶

Table 3. Effect of pH on removal amount of Basic Red 46 dye

ظرفیت جذب (q _e)	کارایی حذف (R)	pH
۱۵۴۰	۷۷/۴۰	۵
۱۷۰۰	۸۵/۰۰	۶
۱۵۸۰	۷۹/۱۰	۷



شکل ۱۰. اثر غلظت بر کارایی حذف و ظرفیت جذب رنگ بازیک قرمز ۴۶ توسط بیونانو کامپوزیت CS@SiO₂@Fe₃O₄

Fig. 10. Effect of concentration on Basic Red 46 dye removal efficiency and adsorption capacity by Fe₃O₄@SiO₂@CS bionanocomposite

جدول ۴. مقایسه ظرفیت جذب رنگ بازیک قرمز ۴۶ توسط جاذب CS@SiO₂@Fe₃O₄ با دیگر جاذب ها

Table 4. Comparison of Basic Red 46 dye adsorption capacity by Fe₃O₄@SiO₂@CS adsorbent and other adsorbents

منبع	غلظت رنگ (mg L ⁻¹)	دوز جاذب (g L ⁻¹)	pH	ظرفیت جذب (mg g ⁻¹)	جاذب
[۲۸]	۱۰۰	۱	۶	۷۱/۹۴	برگ درخت کاج
[۲۹]	۲۰	۰/۰۴	۶	۵۴	رس مراکشی
[۳۰]	۱۰۰	۱	۹	۷۸۱/۲۵	هسته زیتون وحشی
[۳۱]	۴۰	۱	۸	۴۳/۱۰	برگ درخت پرنسس
مطالعه حاضر	۱۰۰	۰/۰۵	۶	۱۷۰۰	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @CS

۳-۲-۳- اثر غلظت بر کارایی حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶

به منظور بررسی اثر غلظت بر میزان حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶، غلظت های ۶۰-۱۰۰ mg L⁻¹ با pH ۶ در دمای ۲۰ °C با دوز جاذب ۰/۰۵ g L⁻¹ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش ها در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت رنگ، ظرفیت جذب رنگ توسط جاذب افزایش یافته در حالی که کارایی حذف رنگ کاهش یافته است.

افتاده است. در pH های کمتر از ۶ به دلیل افزایش گروه های H⁺ و در نتیجه پروتونه شدن سطح جاذب Fe₃O₄@SiO₂@CS امکان جذب رنگ کاتیونی کاهش یافته و در نتیجه درصد حذف کاهش یافته است. در pH های بالاتر از ۶ نیز حلالیت و تحرک پذیری رنگ کاهش می یابد و در نتیجه میزان دسترسی مولکول رنگ به سایت های فعال جذبی کاهش یافته که نتیجه آن کاهش درصد حذف بوده است [۲۶].

شدن توسط گروه عاملی کیتوسان پایدار مانده است. از طرف دیگر، وجود پیک‌های مشخص موجود در طیف بیونانو کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ نشان دهنده استقرار مناسب گروه عاملی کیتوسان بر سطح این بیونانو کامپوزیت می باشد. در نهایت، این بیونانو کامپوزیت به عنوان یک جاذب موثر و کارآمد جهت حذف رنگ بازیک قرمز ۴۶ از محلول های آبی به کار برده شد. نتایج آزمایش های جذب نشان داد که این بیونانو کامپوزیت دارای کارایی حذف ۹۷٪ و ظرفیت جذب 1700 mg g^{-1} بوده که نشان داد دارای پتانسیل بالایی جهت حذف آلاینده ها رنگی از محلول های آبی می باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان بر خود لازم می دانند تا مراتب تشکر و سپاس‌گزاری خود را از دانشگاه شهید بهشتی بابت حمایت مالی این کار پژوهشی اعلام دارند.

مراجع

- [1] T.-H. Liou, Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk, *Materials Science and Engineering: A*, 364(1) (2004) 313-323.
- [2] S. Kamari, F. Ghorbani, A.M. Sanati, Adsorptive removal of lead from aqueous solutions by amine-functionalized magMCM-41 as a low-cost nanocomposite prepared from rice husk: Modeling and optimization by response surface methodology, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 13 (2019) 100153.
- [3] S. Kamari, F. Ghorbani, Synthesis of magMCM-41 with rice husk silica as cadmium sorbent from aqueous solutions: parameters' optimization by response surface methodology, *Environmental Technology*, 38(12) (2017) 1562-1579.
- [4] H. Motomura, T. Fujii, M. Suzuki, Distribution of silicified cells in the leaf blades of pleioblastus chino (Franchet et Savatier) Makino (Bambusoideae), *Annals of Botany*, 85(6) (2000) 751-757.
- [5] P.B. KAUFMAN, P. DAYANANDAN, C.I. FRANKLIN, Y. TAKEOKA, Structure and function of silica bodies in the

می توان گفت دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت رنگ تعداد مولکول های رنگ افزایش یافته و در نتیجه مکان های جذبی موجود بر سطح جاذب اشباع شده و بدین ترتیب درصد حذف رنگ کاهش می یابد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که به دلیل وجود تعداد مکان های فعال جذبی بیشتر بر سطح جاذب در غلظت های کم رنگ درصد حذف رنگ افزایش می یابد [۲۷]. جدول ۴ ظرفیت جذب (q_e) رنگ بازیک قرمز ۴۶ با استفاده از جاذب $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ را در مقایسه با سایر جاذب ها نشان می دهد. بر اساس اطلاعات به دست آمده، ظرفیت جذب رنگ بازیک قرمز ۴۶ با استفاده از جاذب $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ با دیگر جاذب های ارزان قیمت به خوبی قابل مقایسه بوده و کیفیت و کارایی آن بسیار مطلوب تر می باشد.

۴- نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، پسماند کشاورزی کلش گندم به عنوان یک ماده اولیه در دسترس و کم ارزش جهت تولید سیلیس بی شکل و فعال برای تولید مواد بر پایه سیلیس انتخاب گردید. جهت استخراج سیلیس، پسماند کشاورزی کلش گندم به دو روش احتراق معمولی و شست و شوی اسیدی با استفاده از اسیدهای HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 و H_3PO_4 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز XRF نشان داد که سیلیس بی شکل و فعال به روش شست و شوی اسیدی با استفاده از HNO_3 با خلوص ۹۶/۵۲٪ با موفقیت استخراج شده است. نتایج حاصل از آنالیز XRD بی شکل و فعال بودن سیلیس استخراج شده را تایید کرد. نتایج حاصل از آنالیز FT-IR نشان داد که سیلیس استخراج شده فعال بوده و ساختار شبکه سیلوکسان به خوبی در آن تشکیل شده است. به علاوه، تصاویر SEM نشان دادند که ذرات سیلیس استخراج شده به صورت کروی نبوده و ساختار آن ها نامنظم و فیبر مانند می باشد. در ادامه از سیلیس بی شکل و فعال استخراج شده از کلش گندم در سنتز نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2$ استفاده شد و سپس این نانوکامپوزیت توسط گروه عاملی کیتوسان عامل دار گردید تا بیونانو کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ به دست آید. ویژگی های نانو مواد سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD، FT-IR، SEM، VSM، BET و پتانسیل زتا مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج حاصل از این بررسی ها نشان داد که ساختار کریستالی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2$ بعد از عامل دار

- [15] M.-S. Chiou, H.-Y. Li, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *Journal of Hazardous Materials*, 93(2) (2002) 233-248.
- [16] F. Ghorbani, Y. Habibollah, Z. Mehraban, M.S. Çelik, A.A. Ghoreyshi, M. Anbia, Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(5) (2013) 821-828.
- [17] A.M. Sanati, S. Kamari, F. Ghorbani, Application of response surface methodology for optimization of cadmium adsorption from aqueous solutions by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{APTMS}$ core-shell magnetic nanohybrid, *Surfaces and Interfaces*, 17 (2019) 100374.
- [18] E. Du, S. Yu, L. Zuo, J. Zhang, X. Huang, Y. Wang, Pb(II) sorption on molecular sieve analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite, *Applied Clay Science*, 51(1) (2011) 94-101.
- [19] M.A. Baghapour, S. Pourfadakari, A.H. Mahvi, Investigation of reactive red dye 198 removal using multiwall carbon nanotubes in aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5) (2014) 2921-2926.
- [20] W. Simanjuntak, S. Sembiring, K.D. Pandiangan, F. Syani, R. Situmeang, The use of liquid smoke as a substitute for nitric acid for extraction of amorphous silica from rice husk through sol-gel r, *Oriental Journal of Chemistry*, 32(4) (2016) 2079-2085.
- [21] C.S. Ferreira, P.L. Santos, J.A. Bonacin, R.R. Passos, L.A. Pocrifka, Rice husk reuse in the preparation of $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposite, *Materials Research*, 18 (2015) 639-643.
- [22] H. Chen, F. Wang, C. Zhang, Y. Shi, G. Jin, S. Yuan, Preparation of nano-silica materials: the concept from wheat straw, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(50) (2010) 2781-2785.
- [23] N. Nikraftar, F. Ghorbani, Adsorption of As(V) using modified magnetic nanoparticles with ascorbic acid: optimization by response surface methodology, *Water Air Soil Pollut*, 227(6) (2016) 178.
- epidermal system of grass shoots, *Annals of Botany*, 55(4) (1985) 487-507.
- [6] S. Agarie, W. Agata, H. Uchida, F. Kubota, P.B. Kaufman, Function of silica bodies in the epidermal system of rice (*Oryza sativa* L.): testing the window hypothesis, *Journal of Experimental Botany*, 47(5) (1996) 655-660.
- [7] D. An, Y. Guo, Y. Zhu, Z. Wang, A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas, *Chemical Engineering Journal*, 162(2) (2010) 509-514.
- [8] M. Madani Hosseini, Y. Shao, J.K. Whalen, Biocement production from silicon-rich plant residues: perspectives and future potential in Canada, *Biosystems Engineering*, 110(4) (2011) 351-362.
- [9] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Research*, 36(11) (2002) 2824-2830.
- [10] F. Ghorbani, S. Kamari, Application of response surface methodology for optimization of methyl orange adsorption by Fe-grafting sugar beet bagasse, *Adsorption Science & Technology*, 35(3-4) (2017) 317-338.
- [11] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu, Amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1) (2010) 293-299.
- [12] H. Shi, J. Yang, L. Zhu, Y. Yang, H. Yuan, Y. Yang, X. Liu, Removal of Pb^{2+} , Hg^{2+} , and Cu^{2+} by chain-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Chitosan}$ magnetic nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(2) (2016) 1871-1882.
- [13] F. Ghorbani, S. Kamari, Core-shell magnetic nanocomposite of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{NH}_2$ as an efficient and highly recyclable adsorbent of methyl red dye from aqueous environments, *Environmental Technology & Innovation*, 14 (2019) 100333.
- [14] C.-H. Wu, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 144(1) (2007) 93-100.

- equilibrium and thermodynamic studies, Chemical Engineering Journal, 184 (2012) 238-247.
- [28] F. Deniz, S. Karaman, Removal of basic red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves, Chemical Engineering Journal, 170(1) (2011) 67-74.
- [29] A.B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Removal of basic red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto moroccan clay, Journal of Hazardous Materials, 168(1) (2009) 304-309.
- [30] F. Kaouah, S. Boumaza, T. Berrama, M. Trari, Z. Bendjama, Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H_3PO_4 for the removal of basic red 46, Journal of Cleaner Production, 54 (2013) 296-306.
- [31] F. Deniz, S.D. Saygideger, Removal of a hazardous azo dye (basic red 46) from aqueous solution by princess tree leaf, Desalination, 268(1) (2011) 6-11.
- [24] S. Kamari, A. Shahbazi, Biocompatible $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ nanocomposite as a green nanofiller embedded in PES-nanofiltration membrane matrix for salts, heavy metal ion and dye removal: Long-term operation and reusability tests, Chemosphere, 243 (2020) 125282.
- [25] N. Nikraftar, F. Ghorbani, Synthesis of magnetic nanohybrid of Fe^{3+} -TMSPT-MNPs as a novel adsorbent: optimization of Cr(VI) adsorption by response surface methodology, Desalination and Water Treatment, 76 (2017) 241-253.
- [26] F. Ghorbani, S. Kamari, S. Zamani, S. Akbari, M. Salehi, Optimization and modeling of aqueous Cr(VI) adsorption onto activated carbon prepared from sugar beet bagasse agricultural waste by application of response surface methodology, Surfaces and Interfaces, 18 (2020) 100444.
- [27] Z.A. Al-Othman, R. Ali, M. Naushad, Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics,

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

E. Najafi, A. Shahbazi, S. Kamari, Synthesis of $Fe_3O_4@SiO_2@CS$ magnetic bio-nanocomposite by silica extracted from wheat straw for removal of Basic Red 46 dye from aqueous solutions. Amirkabir J. Civil Eng., 53(6) (2021) 2353-2370

DOI: [10.22060/ceej.2020.17391.6548](https://doi.org/10.22060/ceej.2020.17391.6548)



