

## ارزیابی عملکرد کنسانتره گیاه (آکانتوفیلوم لکسیوسکولوم) برای سنتز نانو

## ذرات سیلیکا به روش سل-ژل استوبر

آزاده اصلانی<sup>۱</sup>، طیبه باقری لطف‌آباد<sup>۲</sup>، حسین عطار<sup>۱</sup>، علی وزیری<sup>۱</sup><sup>۱</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران<sup>۲</sup> گروه زیست فناوری انرژی و محیط زیست، پژوهشکده زیست فناوری صنعت و محیط زیست، پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و زیست

فناوری، تهران

bagheril@nigeb.ac.ir

## چکیده:

در این تحقیق نانوذرات سیلیکا با استفاده از روش ساده سل-ژل از پیش ماده تترا اتیل اورتوسیلیکات در حضور کنسانتره گیاهی آکانتوفیلوم لکسیوسکولوم به عنوان یک ماده فعال سطحی طبیعی، بدست آمد. اندازه ذرات و ریخت‌شناسی آن‌ها توسط تصاویر میکروسکوپ الکترون روشی (SEM) و عبوری (TEM) بررسی شد. علاوه بر این، نانوذرات تولید شده توسط طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز BET خصوصیت سنجی شدند. نانوذرات دارای ساختار نامنظم کروی با قطر متوسط ۱۰۰ نانومتر، به صورت آمورف بوده و سطح ویژه آن  $146/91 \text{ m}^2/\text{g}$  تخمین زده شد. همچنین نتایج حاصل با شرایطی که سنتز در حضور سورفکتانت شیمیایی توپین و نیز عدم حضور سورفکتانت صورت می‌گیرد، مقایسه گردید. مشاهده‌ها نشان داد که کنسانتره آکانتوفیلوم منجر به افزایش سطح ویژه نانوذرات در سیستم سنتز فوق‌الذکر گردید. از این رو، به نظر می‌رسد که کنسانتره آکانتوفیلوم، از پتانسیل بالایی برای استفاده در سنتز نانوذرات برخوردار است و می‌تواند امکان بهره‌گیری از شیمی سبز را در فرآیند سنتز میسر نماید، اما در این راستا مطالعات بیشتری لازم است تا نقایص و مشکلات سیستم را برطرف نماید.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ آذر ۱۳۹۴

پذیرش: ۱ بهمن ۱۳۹۴

## کلید واژه:

نانوذرات، سیلیکا، سل-ژل، سورفکتانت گیاهی، مورفولوژی.

## ۱- مقدمه

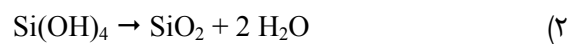
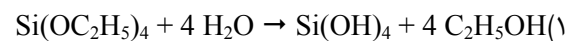
آرایی-بهداشتی تا مصالح ساختمانی مانند مواد سیمانی موجبات گرایش فزاینده تحقیقات علمی را به سمت مطالعه در زمینه سنتز و کاربرد این نانوذرات، فراهم آورده است. اندازه ذرات سیلیکا و توزیع اندازه ذرات آن، عوامل مهمی در کیفیت محصولاتی هستند که این ذرات را مورد استفاده قرار می‌دهند [۳]. از آنجاکه کنترل اندازه، مورفولوژی و سطح

سنتز ذرات متخلخل با ابعاد کمتر از میکرون، مانند نانوذرات سیلیکا، برای توسعه فناوری‌های پیشرفته از اهمیت بسزایی برخوردار هستند [۱ و ۲]. نانوذرات سیلیکا به دلیل سهولت در سنتز و دامنه وسیع کاربردهای مختلف صنعتی، دارویی و



واکنش نانوذرات در سنتز و کاربرد آن‌ها موثر است، از بین روش‌های مختلف سنتز، روش سل-ژل مطلوب به نظر می‌رسد، چراکه فرایند سل-ژل در دمای پایین و pH مورد نظر صورت می‌گیرد و نیز اینکه برای رسیدن به خلوص بالا، سینتیک واکنش در این فرآیند به سادگی با تغییر ترکیب مخلوط واکنش قابل کنترل است [۴].

ذرات سیلیکای یک میکرومتری، نخستین بار توسط استوبر و همکارانش با روش سل-ژل تهیه و شناسایی گردید [۵]. استوبر ذرات یکنواخت سیلیکا در فاز پراکنده (ذرات مونودیسپرس سیلیکا) را از طریق هیدرولیز تترا آلکوکسی سیلان (TEOS) در محلولی از آمونیاک، الکل و آب بدست آورد. مکانیسم واکنش به صورت دو مرحله‌ای زیر بود [۶]:



از آن پس، بگوش و همکارانش طی تحقیقات گسترده‌ای که انجام دادند با کنترل هیدرولیز تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) در اتانول، موفق به سنتز نانوذرات سیلیکا با اندازه‌ای در محدوده چندصد نانومتر تا چندین میکرومتر شدند [۷]. اندازه و شکل نانوذرات سیلیکا با استفاده از افزودنی‌هایی مانند الکترولیت‌ها، سورفکتانت‌ها، اسیدهای آلی و نظایر آن قابل کنترل است. بعنوان مثال الکترولیت‌هایی مانند یدید سدیم، برمید آمونیوم و یدید آمونیوم توسط محققین مختلفی برای کنترل اندازه ذرات سیلیکا استفاده شده است [۸ و ۹]. همچنین، سنتز نانوذرات مکعبی سیلیکا با استفاده از اسید تارتاریک بعنوان یک اسید آلی توسط یو و همکارانش گزارش شده است [۱۰]. ایکاری و همکارانش از سیستم دوسورفکتانتی برای کنترل اندازه

ذرات سیلیکا در مقیاس نانومتر استفاده نمودند، ایشان با استفاده از یک سورفکتانت غیریونی، نانوذرات شش گوش مزومتخلخل را سنتز نمودند [۱۱]. همچنین، سنتز نانوذرات متخلخل سیلیکا با استفاده از سورفکتانت کاتیونی تترا اتانول آمین به عنوان قالب، توسط مولر و همکارانش گزارش شد [۱۲]. سنتز نانوذرات متخلخل سیلیکا با اندازه و مورفولوژی یکنواخت توسط ونکاتائری و با استفاده از پلی وینیل پیرولیدین و انواع مختلف سورفکتانت‌های کاتیونی گزارش گردید [۱۳]. سیلیکای مزومتخلخل تحت شرایط قلیایی و با استفاده از قالب‌های ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) و آروماتیک پلی-اتر-اتر کتون سولفون (SPEEK)، توسط پانگ و همکارانش سنتز گردید. استفاده از CTAB منجر به تشکیل مزو تخلخل‌های شش گوشه ۲nm می‌شد و استفاده از SPEEK منجر به بزرگتر شدن مزو تخلخل‌ها به حدود ۵۰nm-۲۰nm می‌گردید [۱۴]. شی و همکارانش نشان دادند که بکارگیری سورفکتانت غیریونی Brij 65 در سنتز نانوذرات سیلیکا سبب بهبود کنترل اندازه ذرات گردید اما نظم ساختمانی کاهش پیدا کرد [۱۵]، اما سینگ و همکارانش با استفاده از سورفکتانت‌های غیر یونی span در عین حفظ نظم ساختمانی به کنترل بهتر اندازه ذرات سیلیکا و افزایش سطح آن‌ها دست یافتند [۴].

تلاش‌های بسیاری برای کنترل اندازه ذرات و مورفولوژی نانوذرات سیلیکا با استفاده از انواع مختلف سورفکتانت‌ها به عنوان قالب (تمپلیت) صورت گرفته است [۱۶]. در آماده سازی نانوذرات سیلیکا، شدت و مقدار واکنش هیدرولیز پیش ماده TEOS به میزان زیادی تحت تاثیر شرایط واکنش است [۱۷ و ۱۸]، از همین رو تفاوت در شرایط واکنش منجر



طریق اولی سبب آلاینده‌گی محیط زیست نمی‌شوند و به این ترتیب در مواردی که بتوان آن‌ها را جایگزین سورفکتانت‌های شیمیایی سنتزی نمود، کاربرد آن‌ها مورد توجه قرار می‌گیرد. همچنین، به لحاظ اینکه سنتز سورفکتانت‌های طبیعی از مواد اولیه تجدید پذیر و گاهی ارزان قیمت امکانپذیر است، استفاده از آن‌ها در مقایسه با همتایان شیمیایی‌شان از توجیه اقتصادی بهتری برخوردار است. سورفکتانت‌های طبیعی توسط میکروارگانیسم‌ها سنتز و یا از منابع گیاهی استخراج می‌شوند.

در این تحقیق، مورد نظر است تا استفاده از کنسانتره گیاه *آکانتوفیلوم لکسیوسکولوم* که به روش استخراج آبی از ریشه گیاه تهیه می‌گردد، به عنوان یک سورفکتانت طبیعی که آلاینده‌گی محیط زیست ندارد، برای سنتز نانوذرات سیلیکا به روش سل-ژل استویر مورد ارزیابی قرار گیرد. گونه‌های متعددی از گیاه *آکانتوفیلوم* به ویژه گونه *آکانتوفیلوم لکسیوسکولوم* به وفور در مناطق بیابانی ایران یافت می‌شوند [۲۱]. ریشه این گیاه در میان مردم ایران از قدیم به عنوان گیاه سنتی چوبک معروف بوده و در قدیم به عنوان صابون و امروزه به عنوان امولسیون کننده در صنعت تهیه حلوهای سنتی نظیر حلوا ارده و یا پخت برخی غذاهای محلی استان خراسان مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۲].

تحقیقات مختلف نشان داده‌اند که ریشه گیاه *آکانتوفیلوم* منبعی سرشار از ترکیبات ساپونینی است بطوریکه مهم‌ترین و فعال‌ترین ترکیبات موجود در آن محسوب می‌شوند و شناسایی ساختار و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی این ترکیبات دستمایه بسیاری از تحقیقات پیشین قرار گرفته است [۲۳]. ساپونین‌ها، ترکیبات فعال سطحی غیر یونی هستند که به

به تفاوت در مورفولوژی محصولات سنتز شده در روش سل-ژل می‌شود که این امر توسط برینکر و شرر در سال ۱۹۹۰ گزارش شده است. برینکر و شرر بیان می‌دارند که ذرات یکنواخت اولیه آلکوکسیدی در طی فرآیند سل-ژل در حضور میسل‌های سورفکتانتی، درون ساختارهای میسلی به دام افتاده و پس از کلسینه کردن به صورت پودر در می‌آیند [۱۹]. بنابراین ساختار میسل، تعداد آن‌ها و زمان تشکیل آن‌ها می‌تواند در کنترل اندازه نانو ذرات موثر باشد.

اساساً، سورفکتانت‌ها مولکول‌های دوگانه دوست هستند، به این مفهوم که دارای یک سر آبدوست و یک دم آبگریز می‌باشند. وقتی این مولکول‌ها به درون سیستم آبی وارد می‌شوند به دلیل حضور دم آبگریز در ساختار مولکول سورفکتانت، انرژی سیستم افزایش می‌یابد، و مولکول‌های سورفکتانتی برای مقابله با این افزایش انرژی در سیستم، به سطح سیال آب رفته و در فصل مشترک آب- هوا قرار می‌گیرند و به این ترتیب کشش سطحی را کاهش و انرژی سیستم را پایین می‌آورند. با افزایش غلظت سورفکتانت در محیط آبی، دیگر فصل مشترک از مولکول‌های سورفکتانتی اشباع شده و لذا سورفکتانت‌ها برای مقابله با افزایش انرژی در سیستم و دور کردن دم‌های آبگریزشان از محیط آبی، ساختارهای تجمعی مختلفی به خود می‌گیرند که میسل‌ها یکی از این ساختارها می‌باشند [۲۰]. از ویژگی تشکیل میسل توسط سورفکتانت‌ها می‌توان برای سنتز نانوذرات استفاده نمود.

ترکیبات سورفکتانتی دارای منشا شیمیایی و یا طبیعی می‌باشند. سورفکتانت‌های طبیعی به دلیل اینکه از مواد اولیه طبیعی بدست می‌آیند دارای ویژگی زیست تخریب پذیری بوده و دوستدار محیط زیست می‌باشند از این‌رو خود به



در این تحقیق، علاوه بر بررسی سنتز نانوذرات سیلیکا در حضور کنسانتره گیاه آکانتوفیلوم، ویژگی‌های نانوذرات تولید شده در حضور کنسانتره گیاهی و یک نماینده از سورفکتانت‌های شیمیایی غیریونی (توئین ۴۰) مورد مقایسه قرار می‌گیرند.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

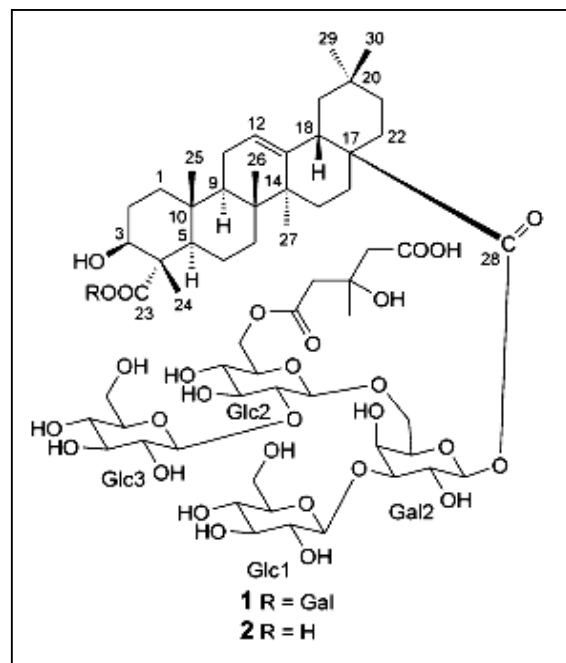
### ۲-۱- سنتز نانوذرات سیلیکا به روش

#### سل-ژل

تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS، کد ۸۰۰۶۵۸)، اتانول مطلق (۹۹٪، کد ۱۰۰۹۸۳)، محلول آمونیاک (۲۵٪، کد ۱۰۵۴۲۸) و سایر مواد و حلال‌ها با گرید آنالیتیکال از شرکت مرک تهیه و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. کنسانتره گیاه آکانتوفیلوم لکسیوسکولوم به روش عصاره‌گیری آبی از ریشه گیاه که در تحقیقات پیشین توسط سلطانی و همکارانش [۲۶] توضیح داده شده است تهیه گردید. ایشان، توانایی کاهش کشش سطحی کنسانتره گیاه را از  $72 \text{ mN/m}$  به مرز  $38 \text{ mN/m}$  در غلظت بحرانی میسل ( $662 \text{ mg/l}$ ) آن، گزارش نموده‌اند.

برای تهیه نانوذرات سیلیکا از روش سل-ژل استفاده شد. در حقیقت نانوذرات  $\text{SiO}_2$  از هیدرولیز TEOS در مخلوطی از اتانول، آب، آمونیاک و سورفکتانت تهیه شد. TEOS، اتانول و آمونیاک به ترتیب به عنوان پیش ماده، حلال و کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفتند. برای انجام سنتز به روش سینگ و همکارانش [۴] با لحاظ برخی اصلاحات عمل شد؛  $10 \text{ ml}$  اتانول و  $3 \text{ ml}$  آب یونیزه نشده درون بشر روی همزن قرار گرفت، سپس  $2/5 \text{ g}$  کنسانتره گیاهی به آن اضافه شد و به

طور طبیعی در بسیاری از گیاهان یافت می‌شوند. واژه ساپونین از کلمه لاتین «ساپو» که به معنی صابون است مشتق می‌شود زیرا مولکول‌های ساپونین وقتیکه در آب به هم زده می‌شوند کف صابونی شکلی را تشکیل می‌دهند. این مولکول‌ها دارای تنوعی از ساختارها می‌باشند که با عنوان گلیوکوزیدهای تری ترپن یا استروئیدی مورد اشاره قرار می‌گیرند. مولکول‌های ساپونین دارای یک سر غیر قندی (آگلیکون) هستند که به سر قندی (گلیکون) که دارای یک یا بیشتر مونوساکارید است متصل می‌باشند. ترکیب ساختارهای قطبی-غیرقطبی در مولکول‌های ساپونین رفتار دوگانه دوست و سورفکتانتی آن‌ها را در آب توجیه می‌نماید [۲۴]. بطور نمونه ساختار شماتیک دو نوع ساپونین تری ترپنوئیدی مربوط به گیاه آکانتوفیلوم لکسیوسکولوم که در تحقیقات پیشین گزارش شده است در شکل ۱ نمایش داده می‌شود [۲۵].



شکل ۱- ساختار طرحواره دو نوع ساپونین تری ترپنوئیدی مربوط به گیاه آکانتوفیلوم لکسیوسکولوم [۲۵]



فرابنفش-مرئی (DRS-UV-Vis)، دستگاه Shimadzu Mpc-2200) مقایسه شد و به منظور شناسایی گروه‌های شیمیایی موجود در ساختار ذرات، آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، دستگاه Shimadzu 8400s) در محدوده  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  صورت گرفت. شناسایی فازهای موجود، میزان بلورینگی، و تخمین اندازه بلورها با استفاده از پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، دستگاه مدل STADI MP، ساخت شرکت STOE) با منبع  $\text{CuK}\alpha$  در محدوده  $10-92^\circ$  انجام شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مورفولوژی و سطح ویژه نانوذرات

#### سنتز شده

تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM و TEM از نانوذرات سیلیکا که به روش سل-ژل استوبر، با و بدون حضور سورفکتانت‌ها سنتز شده‌اند در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. همچنین، محدوده اندازه ذرات و قطر متوسط ذرات توسط نرم افزار Digimizer و با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی برآورد و در جدول ۱ گزارش گردید. نتایج نشان می‌دهند که ذرات سیلیکای حاصل از هیدرولیز TEOS در اتانول در حضور کاتالیست آمونیوم، کروی شکل بوده و دارای سطح منظم می‌باشند. مرز این ذرات مشخص است و دارای ابعادی بیش از  $200\text{ nm}$  می‌باشند. حضور سورفکتانت‌ها در محلول سنتز، سبب کاهش اندازه ذرات می‌گردد. از طرفی حضور سورفکتانت‌ها تمایل ذرات سیلیکا را به توده‌ای شدن یا کلوخه‌ای شدن، افزایش می‌دهد و این امر سبب نامنظم شدن سطوح ذرات سنتز شده می‌گردد.

مدت ۲۴ ساعت با دور نسبتاً آرام در دمای آزمایشگاه به هم زده شد. سپس  $1\text{ mL}$  از TEOS به آن‌ها اضافه گردید و هم‌زدن به مدت تقریباً  $2\text{ h}$  ادامه پیدا کرد تا محلول شفاف و یکنواختی بدست آید. سپس به محلول فوق که در حال هم زده شدن بود، محلول هیدروکسید آمونیوم به وسیله بورت، به صورت قطره قطره اضافه گردید تا pH مخلوط واکنش کنترل شود. به این ترتیب محلول شفاف، بتدریج با تشکیل ذرات سیلیکا، کدر شد. با ظهور پودرهای سفید رنگ سیلیکا، افزودن هیدروکسید آمونیوم قطع گردید و محلول حدود ۲ ساعت هم زده شد. ذرات سیلیکا با استفاده از سانتیفریوژ جداسازی گردید و ۵ مرتبه با اتانول مطلق و سپس ۵ مرتبه با آب یونیزه نشده شستشو و هر بار با استفاده از سانتیفریوژ جمع آوری شد، به این ترتیب سورفکتانت‌های اضافی از ذرات حذف گردید. پودر سفید رنگ به مدت یک شب در  $10^\circ\text{C}$  خشک و سپس به مدت  $1\text{ h}$  درون کوره الکتریکی با دمای  $650^\circ\text{C}$  کلسینه شد. برای مقایسه، مراحل فوق یکبار بدون حضور کنسانتره گیاهی انجام گرفت و بار دیگر سورفکتانت شیمیایی توبین ۴۰، جایگزین کنسانتره گیاهی گردید.

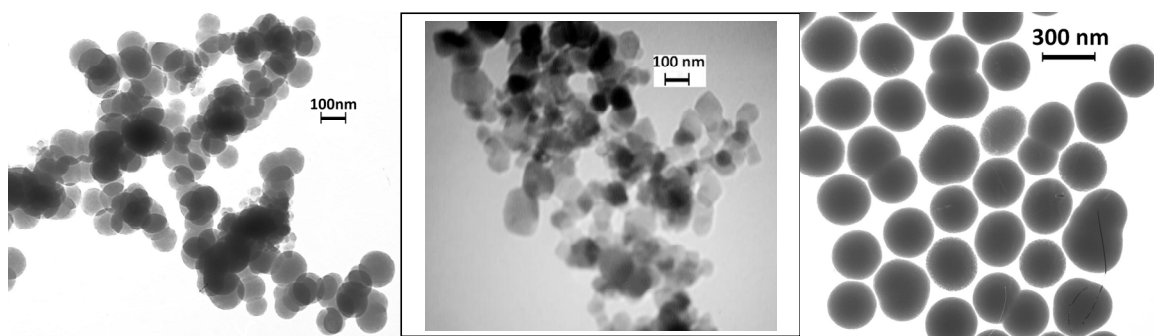
### ۲-۲- آزمون‌ها

ویژگی‌های مورفولوژیکی نانوذرات سیلیکا، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، دستگاه مدل Philips EM208) و روبشی (SEM)، دستگاه Tescan model mira تعیین گردید. سطح ویژه نانوذرات به روش برونر-امت-تلا (BET)، دستگاه مدل ChemBET 3000 ساخت شرکت Quantachrome) تخمین زده شد. فعالیت نوری نمونه‌ها با دستگاه اندازه‌گیری طیف بازتاب پخش



سورفکتانت‌ها صورت می‌گیرد، ذرات تشکیل شده، به‌جای رشد به هم می‌چسبند و این امر مانع از بزرگ شدن اندازه ذرات آن‌ها می‌شود و پدیده کلوخه‌ای شدن رخ می‌دهد. در حقیقت وجود مایسل‌های سورفکتانتی، به دلیل ایجاد یک فضای بدام اندازی، مانع از بزرگ شدن اندازه ذرات می‌شوند اما در عین حال به دلیل تغییراتی که این مایسل‌ها بر سطح ذرات تحمیل می‌نمایند غالباً موجب بر هم خوردن نظم ساختمانی و ایجاد کلوخه‌ای شدن در آن‌ها می‌گردند و برآیند این دو پدیده غالباً افزایش سطح ویژه ذرات سنتز شده در حضور سورفکتانت‌ها را به دنبال دارد [۴، ۱۳، ۱۴، ۱۵ و ۲۸]. در این تحقیق، آنالیز BET، سطح ویژه نانوذرات سنتز شده را در عدم حضور سورفکتانت،  $16/1 \text{ m}^2/\text{g}$ ، در حضور کنسانتره گیاهی را  $146/97 \text{ m}^2/\text{g}$  و در حضور سورفکتانت توئین  $70/3 \text{ m}^2/\text{g}$  نشان می‌دهد. سطح نانوذرات سیلیکا در حضور کنسانتره گیاهی در مقایسه با گزارش‌هایی که پیش از این برای نانوذرات آمورف سیلیکا صورت گرفته است، مناسب می‌باشد [۲۹].

همانطور که تصاویر نشان می‌دهند استفاده از سورفکتانت گیاهی در مقایسه با سورفکتانت شیمیایی، موجب کاهش کلوخه‌ای شدن می‌شود اما سبب افزایش سایز ذرات می‌گردد که این امر مربوط به تفاوت در ماهیت شیمی ساختمان این دو نوع سورفکتانت غیر یونی می‌باشد. در مطالعاتی که موریس و همکارانش روی سنتز سیلیکا به روش استویر در حضور سورفکتانت‌های کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) و دودسیل تری متیل آمونیوم بروماید (DTAB) در سال ۲۰۱۴ انجام دادند، افزایش کلوخه‌ای شدن ذرات سیلیکا در حضور سورفکتانت‌ها مشهود بود. همچنین ایشان، گزارش نمودند که حضور سورفکتانت‌ها سبب ایجاد تغییراتی در فرآیند تشکیل نانوذرات می‌گردد بطوریکه از رشد و بزرگ شدن ذرات جلوگیری می‌نماید [۲۷]. گزارش‌های متعددی که در زمینه استفاده از سیستم‌های سورفکتانتی مختلف اعم از کاتیونی، آنیونی، غیریونی و حتی مخلوط‌های سورفکتانتی، در سنتز نانوذرات سیلیکا وجود دارد حکایت از این امر دارند که؛ در شرایطی که سنتز نانوذرات سیلیکا در حضور



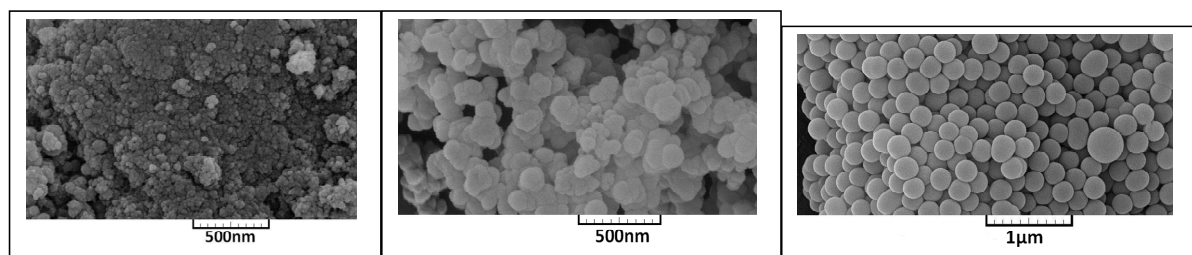
ج

ب

الف

شکل ۲- میکروسکوپ الکترونی TEM نانو ذرات سیلیکای تکلیس شده در دمای  $650^\circ\text{C}$ ، حاصل سنتز به روش سل-ژل در (الف) عدم حضور سورفکتانت، (ب) حضور کنسانتره گیاهی و (ج) در حضور سورفکتانت شیمیایی توئین





الف

ب

ج

شکل ۳- میکروسکوپ الکترونی SEM نانو ذرات سیلیکای تکلیس شده در دمای  $650^{\circ}\text{C}$ ، حاصل سنتز به روش سل-ژل در (الف) عدم حضور سورفکتانت، (ب) حضور کنسانتره گیاهی و (ج) در حضور سورفکتانت شیمیایی توئین

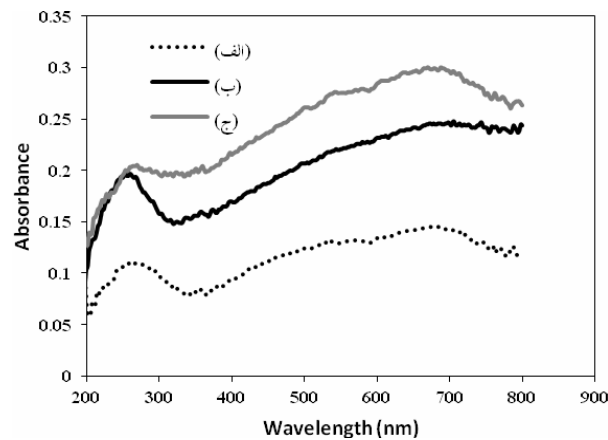
جدول ۱- تخمین اندازه ذرات با استفاده از تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی TEM و SEM

SEM		TEM		سورفکتانت
متوسط قطر ذرات (nm)	بازه قطر ذرات (nm)	متوسط قطر ذرات (nm)	بازه قطر ذرات (nm)	
$266 \pm 22$	226-290	$304 \pm 31$	260-354	عدم حضور
$117 \pm 16$	95-149	$100 \pm 31$	67-180	حضور کنسانتره گیاهی
$41 \pm 5$	35-51	$108 \pm 24$	87-163	حضور توئین

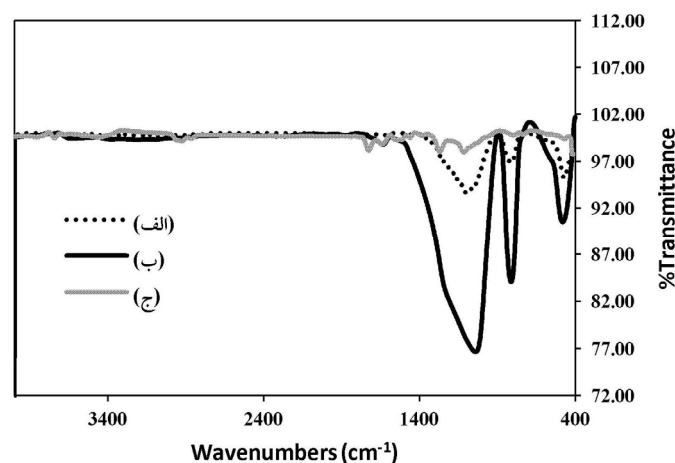
گسترش و ارتعاشات خمشی پیوندهای Si-O-Si را نشان می‌دهند. باندهای حوالی  $480\text{cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش چهارضلعی‌های  $\text{SiO}_4$  است. در حضور کنسانتره گیاهی باند حوالی  $1100\text{cm}^{-1}$  قدری به سمت عدم‌موجی پایین‌تر ( $1038/43\text{cm}^{-1}$ ) جابجا می‌شود که این امر در نتیجه کاهش اندازه ذرات اتفاق افتاده است، البته در حالت استفاده از سورفکتانت شیمیایی توئین با وجود کاهش اندازه ذرات، اما به دلیل وجود کلوخه‌ای شدن، این جابجایی باند به سمت عدم‌موجی بالاتر ( $115/02\text{cm}^{-1}$ ) می‌باشد. این مشاهده‌ها، تغییر در ساختارهای موضعی پیوندهای Si و O را در اتم‌های با اندازه کوچک‌تر پیشنهاد می‌نماید [30 و 31].

### ۳-۲- بررسی طیف نوری نانوذرات سنتز شده

طیف بازتاب پخش فرابنفش-مرئی (شکل ۴)، پیک جذب مربوط به سیلیسیوم را برای نمونه‌هایی که در عدم حضور سورفکتانت، و در حضور کنسانتره گیاهی یا سورفکتانت توئین سنتز شده‌اند، در طول موج حدود  $260\text{nm}$  نشان می‌دهد و به این ترتیب بیان می‌دارد که ساختار سیلیکا با حضور سورفکتانت در مراحل سنتز مورد آسیب قرار نگرفته است. بررسی طیف FTIR در شکل ۵ سه باند جذب قوی را نشان می‌دهد. باندهای حوالی  $1100\text{cm}^{-1}$  و  $480\text{cm}^{-1}$  شروع



شکل ۴- طیف بازتاب پخش فرابنفش-مرئی برای ذرات سیلیکا سنتز شده به روش سل-ژل در (الف) عدم حضور سورفکتانت، (ب) حضور کنسانتره گیاهی و (ج) در حضور سورفکتانت شیمیایی توپین



شکل ۵- طیف FTIR برای ذرات سیلیکا سنتز شده به روش سل-ژل در (الف) عدم حضور سورفکتانت، (ب) حضور کنسانتره گیاهی و (ج) در حضور سورفکتانت شیمیایی توپین

### ۳-۳- کانی شناسی نانوذرات سنتز شده

به منظور بررسی کانی نانوذرات سیلیکای سنتز شده، الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت و در شکل ۶ نشان داده شده است. جهت بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس ذرات سیلیکای سنتز شده در شرایط مختلف، این پروفایل‌ها با داده‌های JCPDS (کارت فایل شماره

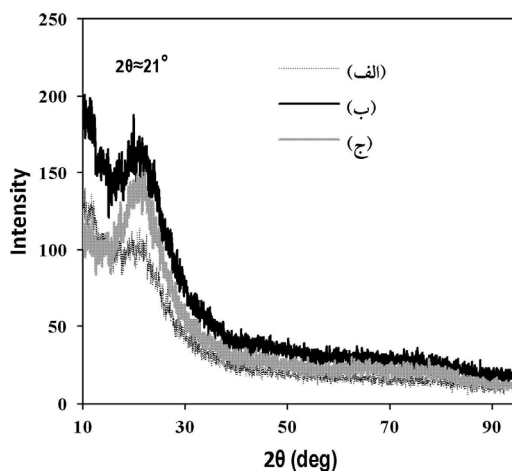
00-027-0605) مورد مقایسه قرار می‌گیرند. مشاهده پیک پهن با زاویه براگ (Bragg)  $2\theta$  در محدوده  $21^\circ$ ، آمورفی بودن طبیعت ذرات سیلیکای حاصل از هر سه شرایط سنتز را بیان می‌دارد [۶ و ۳۲]. از طرفی، همواری پیک‌های ظاهر شده در  $2\theta = 21^\circ$  بیانگر اینست که ناخالصی‌هایی که ممکن است در حین سنتز ایجاد شوند در مراحل شستشوی متعدد حذف شده‌اند و نیز عدم ظهور پیک‌های دیگر، مبین





اندازه ذرات مشارکت داشت [۳۳]. همچنین، موريس و همکارانش در تحقیقی مشابه که با CTAB و DTAB در سال ۲۰۱۴ انجام دادند، عامل کنترل کننده اندازه ذرات را طول سورفکتانت کاتیونی معرفی نمودند [۲۷]. سینگ و همکارانش در تحقیق دیگری که در سال ۲۰۱۱ روی تاثیر سورفکتانت‌های غیریونی Span20، Span40 و Span60 بر سنتز نانو سیلیکا به روش استوبر انجام دادند، در همه موارد به نانوذرات آمورف دست یافتند و گزارش نمودند که حضور سورفکتانت‌های غیریونی می‌تواند به کنترل اندازه ذرات کمک نماید و عامل کنترل کننده طول زنجیره سورفکتانت غیریونی است [۴]. ذرات سیلیکا که دارای ساختار آمورف هستند برای استفاده در ترکیبات سیمان مصرفی در مصالح ساختمانی مناسب می‌باشند [۴ و ۳۳].

اینست که ذرات سنتز شده صرفاً آمورف می‌باشند. عدم تیز بودن پیک‌ها مشخص کننده عدم وجود ساختار کریستالی منظم در نانوذرات سنتز شده می‌باشد [۲۷ و ۳۳]. به این ترتیب، حضور سورفکتانت غیریونی، از نوع شیمیایی (توین) و یا گیاهی (کنسانتره) تاثیری در نوع ساختار کریستالی ذرات سیلیکای سنتز شده به روش استوبر ندارد. همچنین مطالعاتی که سینگ و همکارانش در سال ۲۰۱۱، روی تاثیر حضور سورفکتانت‌های کاتیونی دودسیل تری متیل آمونیوم بروماید (DTAB)، تترادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (TTAB) و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) در سنتز نانوسیلیکا به روش استوبر انجام دادند، نشان داد که نانو ذرات سیلیکای حاصل از همه این شرایط دارای ساختار آمورف بودند و حضور سورفکتانت و نوع آن تنها در کنترل



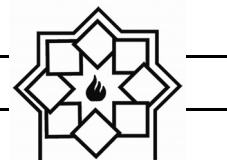
شکل ۶- الگوی پراش پرتو X برای ذرات سیلیکا سنتز شده به روش سل-ژل در

(الف) عدم حضور سورفکتانت، (ب) حضور کنسانتره گیاهی و (ج) در حضور سورفکتانت شیمیایی توین

شده و موجب افزایش سطح حاصل برای ذرات شد. این کنسانتره به جهت منشا گیاهی، از پایه زیستی برخوردار بوده و این امر سبب سازگاری آن با محیط زیست می‌شود. اما آنچه مسلم است، کنسانتره گیاهی به جهت پایین بودن

#### ۴- نتیجه گیری

بررسی‌های انجام گرفته در این تحقیق نشان داد که استفاده از کنسانتره گیاه آکانتوفیلوم لکسیوسکولوم می‌تواند، سبب بهبود اندازه ذرات در سنتز نانوذرات سیلیکا به روش استوبر



- Zukoski IV, "Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol 104 (1), pp 95-106, (1988).
- [8] S. S. Kim, H. S. Kim, S. G. Kim, W. S. Kim, "Effect of electrolyte additives on sol precipitated nano silica particles", *Ceram. Int*, Vol 30 (2), pp 171-175, (2004).
- [9] I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C.S. Sipaut, J. Ismail, M. Abu Bakar, R. Adnan, C. K. Chee, "Effect of anion electrolytes on the formation of silica nanoparticles via the sol-gel process", *Ceram. Int*, Vol 32(6), pp 691-699, (2006).
- [10] K. Yu, Y. Guo, X. Ding, J. Zhao, Z. Wang, "Synthesis of silica nanocubes by sol-gel method", *Mater. Lett*, Vol 59 (29-30), pp 4013-4015, (2005).
- [11] K. Ikari, K. Suzuki, H. Imai, "Structural Control of Mesoporous Silica Nanoparticles in a Binary Surfactant System", *Langmuir*, Vol 22 (2), pp 802-806, (2006).
- [12] K. Möller, J. Kobler, T. Bein, "Colloidal Suspensions of Nanometer-Sized Mesoporous Silica", *Adv. Funct. Mater*, Vol 17 (4), pp 605-612, (2007).
- [13] N. Venkatathri, "Synthesis of mesoporous silica nanosphere using different templates", *Solid State Commun*, Vol 143 (10), pp 493-497, (2007).
- [14] J. Pang, H. Na, Y. Lu, "Effect of ionic polymer on cetyltrimethyl ammonium bromide template synthesis of mesoporous silica", *Microporous and Mesoporous Mater*, Vol 86(1-3), pp 89-95, (2005).
- [15] ن. عباسی اول، ج. جوادپور، ع. بدیعی، "تاثیر روش حذف سورفکتانت در بهبود ویژگی‌های ساختاری مزوحفرات هیدروکسی آپاتیت نانوسایز"، علم و مهندسی سرامیک، جلد ۲، صفحه ۸-۱، ۱۳۹۲.
- [16] Q. He, X. Cui, F. Cui, L. Guo, J. Shi,

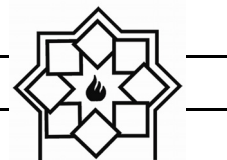
درجه خلوص ترکیبات سورفکتانتی در مقایسه با ترکیبات شیمیایی، نیاز به اصلاح و خالص سازی بیشتر دارد تا بتواند مستقیماً جایگزین سورفکتانت‌های سنتزی کنونی شود. از اینرو در نظر است تا در تحقیقات آتی، با خالص سازی کنسانتره گیاهی به سمت محتوای سورفکتانتی آن، نتایج بهتری از ساختار ذرات سنتز شده حاصل گردد.

## مراجع

- [1] M. G. Kong, M. Keidar, K. Ostrikov, "Plasmas meet nanoparticles-where synergies can advance the frontier of medicine", *J. Phys. D: Appl. Phys*, Vol 44 (17), pp 174018-174031, (2011).
- [۲] ن. لاری، ش. آهنگرانی، ع. شانقی، "مطالعه پوشش‌های ضد بازتاب تک لایه، چندلایه و کامپوزیتی سیلیکا-تیتانیا تهیه شده به روش سل-ژل"، علم و مهندسی سرامیک، جلد (۱) ۴، صفحه ۴۴-۳۱، ۱۳۹۴.
- [3] K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushigea, K. Makino, "A Novel Method for Synthesis of Silica Nanoparticles", *J. Colloid. Interface. Sci*, Vol 289 (1), pp 125-31, (2005).
- [4] L. P. Singh, S. K. Agarwal, S. K. Bhattacharyya, U. Sharma., S. Ahalawat, "Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials", *Nanomater. Nanotechnol*, Vol 1(1), pp 44- 51, (2011).
- [5] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *J. Colloid. Interface. Sci*, Vol 26, pp 62-69, (1968).
- [6] M. Edrissi, M. Soleymani, M. Adinehnia, "Synthesis of Silica Nanoparticles by Ultrasound-Assisted Sol-Gel Method: Optimized by Taguchi Robust Design", *Chem. Eng. Technol*, Vol 34 (11), pp 1813-1819, (2011).
- [7] G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F.



- Phytochemistry, Vol 68, pp 275–297, (2007).
- [25] D. Pertuit, T. B. Lotfabad, A.-C. Mitaine-Offer, T. Miyamoto, C. Tanaka, M.-A. Lacaille-Dubois, "Two New Triterpene Saponins from *Acanthophyllum laxiusculum*", *Helv. Chim. Acta*, Vol 98, pp 611-617, (2015).
- [26] H. Soltaninejad, Z. Madadi, T. B. Lotfabad, A. Pirani, N. Ebadipour, "Physico-chemical features of aqueous extract of *Acanthophyllum laxiusculum* roots from natural steppe habitats of Iran: evaluating surface activity and thermal behavior of partially purified extract", *Iranian Chem. Commun*, Vol 4, (2016).
- [27] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, "Micrometer-Sized Mesoporous Silica Spheres Grown under Static Conditions", *Chem. Mater*, Vol 10, pp 1623-1626, (1998).
- [28] M. A. Rida, F. Harb, "Synthesis and Characterization of Amorphous Silica Nanoparticles from Aqueous Silicates Using Cationic Surfactants", *J. Met., Mater. Miner*, Vol 24(1), pp 37-42, (2014).
- [29] G. Quercia, A. Lazaro, J.W. Geu, H.J.H. Brouwers, "Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete", *Cem. Concr. Compos*, Vol 44, pp 77–92, (2013).
- [30] I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail, C. K. Chee, "Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles", *Mater. Chem. Phys*, Vol 114 (1), pp 328-332, (2009).
- [31] X. Li, Z. Cao, Z. Zhang, H. Dang, "Surface modification in situ of nano-SiO<sub>2</sub> and its structure and tribological properties", *Appl. Surf. Sci*, Vol 252 (22), pp 7856-7861, (2006).
- [32] P. Lu, Y. L. Hsieh, "Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw", Vol 225, pp 149-155, (2012).
- "Size-controlled synthesis of monodispersed mesoporous silica nanospheres under a neutral condition", *Microporous and Mesoporous Mater*, Vol 117 (3), pp 609-616, (2009).
- [17] L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, G. Mishra, S. Ahalawat, "Functional Role of Cationic Surfactant to Control the Nanosize of Silica Powder", *J. Appl. Nanoscience*, Vol 1, pp 117–122, (2011).
- [18] P. Singh, R. Nandanwar, F. Z. Haque, "Effect of Surfactants on Synthesis of SiO<sub>2</sub> Nanopowder Using Sol-Gel", *Int. J. adv. electron. Comput. Eng*, Vol 2(7), pp 221-226, (2013).
- [19] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic press, Inc., San Diego, (1990).
- [20] D. Myers, "Surfactant Science and Technology", Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc. (2006).
- [21] S. M. Ghaffari, "Cytotaxonomy of some species of *Acanthophyllum* (Caryophyllaceae) from Iran", *Biol. Bratislava*, Vol 59, pp 53-60, (2004).
- [۲۲] و. کیهانی، س.ع. مرتضوی، م. کریمی، ح. کارا ژیان، ز. شیخ الاسلامی، "بررسی تاثیر عصاره گیاه چوبک و امولسیفایر منو و دی گلیسرید بر بهبود کیفیت یک روغن"، مجموعه مقالات همایش های ایران، بیستمین کنگره ملی علوم و صنایع غذایی، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۹۰.
- [23] G. Timité, A. C. Mitaine-Offer, T. Miyamoto, M. Ramezani, A. Rustaiyan, J. F. Mirjolet, O. Duchamp, M. A. Lacaille-Dubois, "Structure elucidation of new oleanane-type glycosides from three species of *Acanthophyllum*", *Magn. Reson. Chem*, Vol 48(5), pp 370-4, (2010).
- [24] J.-P. Vincken, L. Heng, A. Groot, H. Gruppen, "Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom",



- [33] L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, G. Mishra, S. Ahalawat, "Functional role of cationic surfactant to control the nano size of silica powder", Appl. Nanosci, Vol 1, pp 117–122, (2011).