



Scan online to view this article

Green synthesis of silica nanoparticles from the *horsetail* (*Equisetum telmateia Ehrh.*) plant

Niloufar boromand, Mandana Behbahani*, Ghasem Dini

Faculty of Advanced Science and Technologies, University of Isfahan, Isfahan, Iran.

Abstract

Aim and Background: Today, the demand and application areas of nanoparticles, especially silica nanoparticles have been increased, progressively. Hence, there is always an effort to find new sources for producing nanoparticles with minimal cost and environmental problems. In this study, the *horsetail* plant which is categorized in the group of plants with high silica content has been used to synthesize silica nanoparticles.

Materials and Methods: To do this, the ash obtained from this plant after the calcination process and several steps of acid leaching was characterized by different methods. The morphology, chemical composition, and crystal structure of the synthesized silica nanoparticles were investigated by the scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray fluorescence (XRF) methods, respectively. Also, the specific surface area of the particles was determined by the BET technique.

Results: The results showed that the synthesized silica powder had a high purity (97.5 %), amorphous structure, an average particle size of about 30 nm, and a porous structure with surface area of about 410 m²/g, and pore diameter of 11.6 nm.

Conclusion: Therefore, the ash obtained from the *horsetail* plant can be used to produce porous silica nanoparticles with appropriate functional properties.

Key words: Nanoparticle; Silica; Green Synthesis; horsetail.

Corresponding author:

Faculty of Advanced Science and Technologies, University of Isfahan, Isfahan, Iran

Email: ma_behbahani@yahoo.com



برای مشاهده این مقاله به صورت
آنلاین اسکن کنید

سنتز سبز نانوذرات سیلیس از گیاه دماسب (*Equisetum telmateia Ehrh.*)

نیلوفر برومند، ماندانا بهبهانی*، قاسم دینی

دانشکده علوم و فن آوری های نوین، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده

سابقه و هدف: با پیشرفت فناوری نانو و افزایش تقاضا، کاربردهای مختلفی برای نانوذرات به خصوص نانوذرات سیلیس توسعه یافته است. در نتیجه، تلاش برای یافتن منابع جدید برای تولید نانوذرات با حداقل هزینه و مشکلات زیست محیطی همواره وجود دارد. در این پژوهش از گیاه دماسب (*Equisetum telmateia Ehrh.*) که در گروه گیاهانی با مقدار بالای سیلیس بیوژنتیکی قرار دارد، به منظور استخراج نانوذرات سیلیس استفاده شده است.

مواد و روش ها: به همین منظور، خاکستر به دست آمده از این گیاه پس از فرآیند کلسینه کردن و مراحل متعدد اسیدشو؛ توسط روش های مختلف مشخصه یابی مورد ارزیابی قرار گرفت. مورفولوژی ذرات سیلیس سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، ترکیب شیمیایی و ساختار کریستالی توسط پراش اشعه ایکس (XRD) و فلورسانس اشعه ایکس (XRF) تعیین گردید. همچنین، مساحت سطح ویژه ذرات نیز با استفاده از روش BET محاسبه شد.

یافته ها: نتایج به دست آمده نشان داد که پودر سیلیس نهایی از خلوص بالا (۹۷/۵ درصد)، ساختار آمورف، متوسط اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر و ساختاری متخلخل با مساحت سطح ویژه حدود $410 \text{ m}^2/\text{g}$ و با قطر حفرات $11/6$ نانومتر برخوردار است.

نتیجه گیری: بنابراین، خاکستر به دست آمده از گیاه دماسب را می توان برای تولید نانوذرات سیلیس متخلخل با ویژگی های کاربردی مناسب مورد استفاده قرار داد.

واژه های کلیدی: نانوذره، سیلیس، سنتز سبز، دماسب.

مقدمه

امروزه، محصولات تولید شده به روش نانوفناوری در زمینه های مختلف تحقیقاتی و کاربردهای صنعتی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند (۱،۲). استفاده از نانوفناوری منجر به

تولید مواد جدیدی شده است که پتانسیل کاربردی بسیار بالایی دارند. در واقع، در حال حاضر نانومواد به یک واقعیت صنعتی و اقتصادی تبدیل شده اند. در یک ارزیابی کلی برآورد شده است که مواد مورد استفاده برای تولید نانوذرات، کمابیش ۱۶/۸ میلیون تن از منابع معدنی، ۳/۶ میلیون تن از نمک های دریایی و ۱/۸ میلیون تن از زیست توده ها است (۳). از این مقدار، تنها فرانسه سالانه حدود ۴۵۸ هزار تن سیلیس تولید می کند (۴).

نویسنده مسئول:

دانشکده علوم و فن آوری های نوین، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

پست الکترونیکی: ma_behbahani@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۲۴

سیلیسیوم دومین عنصر فراوان در پوسته زمین و سیلیس (اکسید سیلیسوم) جزء اصلی بیش از ۹۵ درصد از سنگ-های زمین است (۵). سیلیس در دو ساختار بلوری و آمورف وجود دارد که شکل بلوری آن در پوسته زمین فراوان تر است (۶). در میان بسیاری از نانوذرات تولید شده، نانوذرات سیلیس با ساختار آمورف به دلیل کاربردهای مختلف در بخش های علمی و صنعتی مانند کشاورزی، کاتالیزورها، انرژی، محیط زیست، سلامت انسان، فتوکاتالیست ها، جاذب ها، عایق حرارتی، مکمل لوازم آرایشی، مواد غذایی و حشره-کش ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۷، ۶). علاوه بر این، نانوذرات سیلیس دارای کاربردهای زیست-پزشکی و بیوتکنولوژی است و برای کنترل رهایش داروها و در بیوسنسورها به خصوص در درمان سرطان و برای انتقال DNA استفاده می شود (۷-۱۱). بنابراین، نیاز به تولید نانوذرات سیلیس در مقیاس صنعتی وجود دارد (۱۲).

در بیش تر پژوهش ها، نانوذرات سیلیس در بیش تر اوقات از پیش ماده های سیلیکاتی مانند آلکوکسیدهای سیلیسوم و با استفاده از روش های مختلف مانند فرآیندهای شیمیایی شامل واکنش های فاز بخار و سل-ژل تولید می شود (۱۵-۱۳). این فرآیندها به علت نیاز به دما و فشار بالا، انرژی زیادی مصرف می کنند. هم چنین، دوست دار محیط زیست نیستند. بنابراین، تلاش برای جست و جوی منابع و روش های جدید تولید نانوذرات سیلیس آمورف با کیفیت بالا و هم-چنین با هزینه های کم تر به کمک فرآیندهای سازگار با محیط زیست در حال انجام است.

بعضی از گیاهان، جلبک ها و حیوانات می توانند سیلیس را در بافت های خود (به طور عمده به صورت نانوساختار) جمع-آوری کنند. این نوع از سیلیس، سیلیس بیوژنیک نامیده می شود. گیاهان و حیوانات، سیلیس را از طریق جذب اسید اورتوسیلیک موجود در آب یا خاک (با محدوده غلظت کم تر از ۰/۱-۰/۶ میلی مولار و در pH کم تر از ۹) به دست می-آورند.

علی رغم این که سیلیس برای رشد طبیعی تمامی گیاهان ضروری نیست، اما به نظر می رسد برای برخی از اثرهای ثانویه مانند نقش ساختاری و عملکردی به صورت یک سد

معدنی برای جلوگیری از حمله پاتوژن ها مفید باشد (۱۶). از سوی دیگر، زیست توده (مواد لیگنوسلولزی) توانایی تجمع مقدار زیادی از سیلیس را دارند و بنابراین از زیست توده گیاهان می توان برای تولید نانوذرات سیلیس استفاده کرد (۱۸، ۱۷). گزارش های متعددی وجود دارد که به تولید نانوذرات سیلیس از زیست توده اشاره دارند. اصلی ترین منابع زیست توده مورد استفاده تا به امروز برای تولید نانوذرات سیلیس عبارتند از قسمت های مختلف (ساقه، پوست و الیاف) گیاهانی مانند موز، کنف، برگ های آناناس، سیزال و پسماندهای کشاورزی و صنعتی مانند سبوس برنج (۲۳-۱۹)، تفاله نیشکر و پوسته قهوه (۲۱).

گونه های اکوئی ستوم^۱ به عنوان گیاهانی با تجمع بالای سیلیس شناخته می شوند. این گیاهان در مقایسه با بسیاری از گیاهان دیگر، سیلیس را به شکل سیلیس آمورف هیدراته ذخیره می کنند. به علت وجود برآمدگی های سیلیکایی روی ساقه این گیاهان، گونه های اکوئی ستوم در گذشته به منظور صیقل دادن صفحات فلزی و محصولات قلع مورد استفاده قرار می گرفتند (۱۹). سیلیس در تمام بخش های اکوئی ستوم آرونس^۲ مشاهده می شود (۲۴). هولژوتر^۳ و همکاران نشان دادند که بیش تر سیلیس به صورت یک لایه نازک روی سطح داخلی دیواره سلول گیاهی قرار می گیرد که در آن ضخامت لایه سطحی از چند نانومتر تا حدود ۷ میکرومتر متفاوت است (۱۶). لایه های سیلیس از ذرات متراکم با اندازه ۴۰-۲۵ نانومتری تشکیل شده اند. این لایه ها می توانند برای تولید نانوذرات سیلیسی مورد استفاده قرار گیرند. امکان به-دست آوردن سیلیس در حدود ۲۵ درصد وزن خشک گیاه در این گونه های گیاهی وجود دارد و مقدار آن به شرایط آب و هوایی و خاک مورد استفاده برای رشد گیاه بستگی دارد (۱۸، ۱۹). از آنجاکه گیاه دم اسب علاوه بر ماده مناسب برای استخراج نانوذرات سیلیس، یک عصاره هیدروالکلی با چندین عملکرد ضددرد، ضد التهاب، حفاظت هیپاتیک، ضدقارچ و خواص آنتی متوتوکسینژیک ایجاد کند، از این نظر نیز مورد توجه قرار گرفته است (۲۵). هم چنین بیش از ۷۰

^۱ *Equisetum*

^۲ *Equisetum arvensis*

^۳ *Holzhuter*

درصد زیست توده دم اسب شامل کربوهیدرات‌هایی است که طی فرآیند تخمیر می‌تواند به مواد مفیدی مانند سوخت‌های مایع، اسیدهای ارگانیک، بیوپلی‌مرها و سایر مواد شیمیایی سبز تبدیل گردد (۲۶).

باتوجه به مباحث مطرح شده در بالا، هدف اصلی این پژوهش تولید ارزان قیمت و کارآمد نانوذرات سیلیس با خلوص بالا با استفاده از گیاه اکوئوستوم آرونس و بررسی ویژگی‌های محصول به دست آمده است.

مواد و روش‌ها

به منظور استخراج نانوذرات سیلیس از گیاه دم اسب، مراحل زیر در این تحقیق انجام گرفت (۲۷): در این تحقیق گیاه مورد نظر از شمال ایران و شهر تنکابن تهیه گردید. کد هرباریومی برای این گیاه در سال ۱۸۹۱ در کالیفرنیا، ۳۵۱۸۳۷۷ به دست آمده است که این گیاه توسط یک گیاه-شناس با این کد هرباریومی تأیید شد. لازم به ذکر است که برای این گیاه چندین کد باریومی وجود دارد و گیاه مورد استفاده در این پژوهش، دارای کد هرباریومی ذکر شده در بالاست.

ابتدا ساقه‌های خشک گیاه دم اسب، به طور کامل خرد شد. سپس به طور کامل با آب دیونیزه شسته شده تا گرد و غبار از آن خارج شود. بعد از آن در آون و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود. به منظور حذف ناخالصی‌ها که ممکن است خلوص سیلیس تولید شده را تحت تأثیر قرار دهند، گیاه دم اسب خشک شده با محلول اسیدی (۰/۱ M) HCl به مدت دو ساعت رفلاکس گردید. سپس به مدت ۲۰ ساعت به همان صورت باقی ماند تا خنک شود. در مرحله بعد، از طریق شستشو با آب مقطر، اسید مورد استفاده خارج گردید و سپس نمونه در آون و در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا خشک شود. نمونه خشک شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت در کوره الکتریکی قرار داده شد (کلسینه کردن) تا پودر به نسبت سفید رنگی حاصل شود. سپس، ۲۰ گرم از نمونه به ۱۶۰ میلی‌لیتر محلول (۲/۵ M) NaOH اضافه گردید.

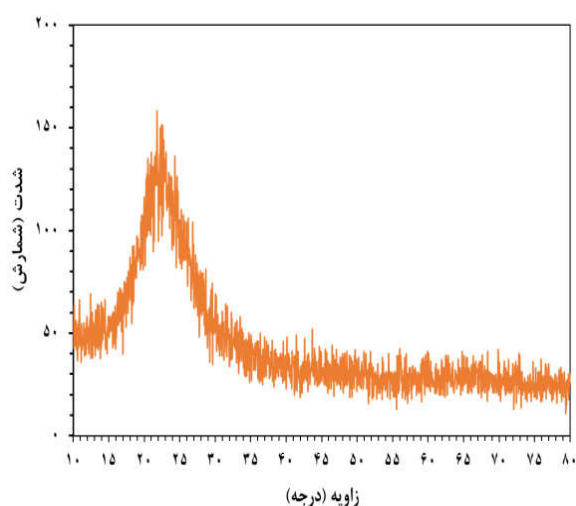
محلول در یک ظرف در بسته به مدت ۳ ساعت بر روی هم-زن و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. پس از صاف کردن، محلول باقی‌مانده در زیر صافی با ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر شسته شد. سپس اسیدسولفوریک (۵ M) تحت شرایط کنترل شده در حین هم‌خوردن محلول تا $\text{pH} < 2$ اضافه گردید. سپس آمونیوم هیدروکسید اضافه گردید تا $\text{pH} > 8.5$ شود. محلول به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. رسوب به دست آمده چندین مرتبه با آب دیونیزه گرم شسته شد و در نهایت در ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت در آون خشک گردید.

در نهایت ویژگی‌های مورفولوژیکی، ساختار کریستالی، ترکیب شیمیایی، مساحت سطح ویژه و اندازه ذرات پودر سیلیس سنتز شده توسط روش‌های مختلفی مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، فلورسانس اشعه ایکس (XRF)، پراکندگی نور دینامیکی (DLS) و تکنیک BET ارزیابی گردید.

از روش SEM می‌توان برای دستیابی به اطلاعاتی مانند شکل، اندازه و حتی ترکیب شیمیایی نانوذرات استفاده کرد. همچنین، تکنیک XRD برای تعیین ساختار کریستالی مواد و تعیین درصد فازها بسیار پرکاربرد است. از سوی دیگر، از روش XRF می‌توان عناصر موجود در یک نمونه را شناسایی کرد و همچنین مقدار کمی آن‌ها را نیز تعیین کرد. این روش به خصوص برای نمونه‌های معدنی نتایج خوبی را ارائه می‌کند. روش XRF به دلیل سرعت عمل، دقت مناسب و عدم وابستگی به شخص آنالیز کننده، جایگزین مناسبی برای سایر روش‌های آنالیز شیمی در شناسایی مواد است. علاوه بر این، از روش DLS برای تعیین توزیع ذرات موجود در محلول‌ها و سوسپانسیون‌ها استفاده می‌شود. در نهایت، سیستم BET براساس سنجش حجم گاز (به طور معمول نیتروژن) جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت (نیتروژن مایع) کار می‌کند. این روش برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و تعیین میزان تخلخل نانومواد استفاده می‌شود.

یافته‌ها

شکل ۱ الگوی XRD پودر سیلیس به دست آمده با خلوص بالا را نشان می دهد. همان طور که از الگو مشاهده می گردد، تنها یک پیک پهن در محدوده ۱۵ تا ۳۰ درجه وجود دارد که نشان دهنده ساختار آمورف سیلیس به دست آمده است. به عبارت دیگر عدم وجود پیک های باریک با شدت بالا، نشان دهنده عدم وجود ساختارهای کریستالی سیلیس مانند کوارتز یا کریستوبالیت است. نتیجه به دست آمده با دیگر مشاهدات گزارش شده، برای سیلیس به دست آمده از سبوس برنج مطابقت دارد. هم چنین با گزارش های دیگر، بر روی سیلیس به دست آمده از پوسته برنج و آندوکرب نارگیل مطابق است (۳۰). محققان دیگری نیز این پیک را برای نانوسیلیس به دست آمده از سبوس برنج پس از فرآیند اسیدشویی در همین محدوده مشاهده کردند (۳۱).



شکل ۱- الگوی XRD ترکیب پودر به دست آمده از گیاه دم اسب پس از کلسناسیون و اسیدشویی

نمودار به دست آمده از آزمون DLS (Nano Partice) (Analyzer SZ-100) برای خاکستر به دست آمده از گیاه دم اسب پس از شست و شو در شکل ۲ ارائه شده است. از این شکل می توان به این نتیجه رسید که توزیع اندازه ذرات تنها در یک گستره قرار دارد و میانگین به دست آمده برای آن ها در حدود ۱۵۰ نانومتر است.

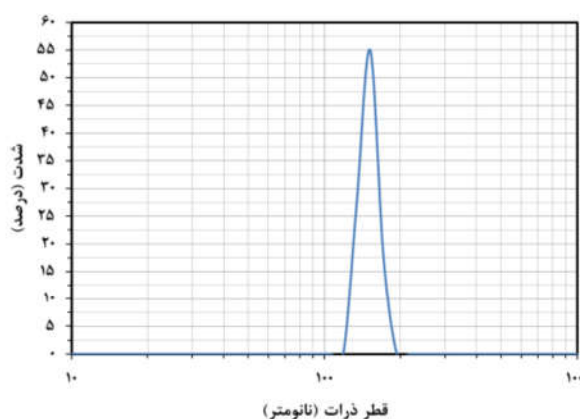
پودر سیلیس به دست آمده بعد از مرحله کلسینه کردن، رنگ خاکستری مایل به سفید دارد. می توان گفت که بخش آلی (به طور عمده کربن) موجود در گیاه به طور کامل در این مرحله حذف شده است. طبق تحقیقات صورت گرفته بر روی خاکستر گیاه دم اسب، رنگ قهوه ای بیانگر این است که مقدار زیادی از مواد ارگانیک در خاکستر وجود دارد و در نتیجه سیلیس با درصد خلوص کمتری به دست می آید (۲۸).

در جدول ۱ نتایج آزمون XRF (S4 PIONEER) از شرکت Bruker (آلمان) استفاده شده برای تعیین درصد عناصر تشکیل دهنده ذرات SiO_2 به دست آمده از گیاه دم اسب ارائه شده است. از این جدول به خوبی مشاهده می گردد که ترکیب اصلی خاکستر گیاه دم اسب پس از مراحل متعدد شست و شو حاوی حدود ۹۷ درصد SiO_2 است. اما هم چنان برخی از عناصر دیگر در ترکیب باقی مانده اند که مجموع آن ها در حدود ۲/۵ درصد است. در تحقیقی دیگر بر روی گیاه دم اسب که در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شده است، مشاهده گردید که ترکیب اصلی خاکستر گیاه دم اسب حاوی ۵۹/۶ درصد SiO_2 است. در همان تحقیق پس از کلسینه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و شست و شو با اسید، این مقدار به ۹۳/۵ درصد رسیده است (۲۸، ۱۹). هم چنین طبق تحقیقات مقدار درصد SiO_2 به دست آمده از خاکستر پوسته برنج پس از کلسیناسون و اسیدشویی در حدود ۹۸/۵ به دست آمده است (۲۹).

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پودر به دست آمده از گیاه دم اسب بعد از

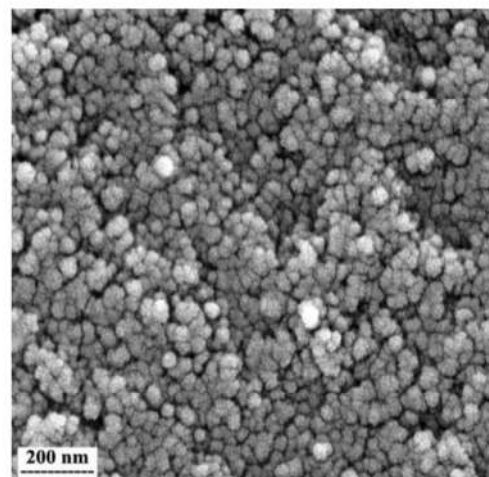
کلسیناسیون و اسیدشویی

ترکیب	مقدار (wt./wt. %)
SiO_2	۹۷/۵۰
Al_2O_3	۰/۷۴
Na_2O	۰/۶۰
P_2O_5	۰/۳۸
Cr_2O_3	۰/۲۲
Fe_2O_3	۰/۱۷
CaO	۰/۱۶
MgO	۰/۱۱
جمع	۹۹/۶



شکل ۲- نتیجه آزمون DLS برای پودر به-دست آمده از گیاه دم اسب

مورفولوژی نانوذرات سیلیس توسط روش SEM (ZEISS SIGMA 500 VP) مشاهده گردید. در شکل ۳ نمونه‌ای از تصاویر به‌دست آمده ارائه شده است. توزیع اندازه ذرات کمابیش یکنواخت و میانگین اندازه‌ی آن‌ها در حدود ۳۰ نانومتر است. همچنین شکل ذرات کمابیش کروی است. البته میانگین اندازه به‌دست آمده برای ذرات در مقایسه با آزمون DLS به مراتب کوچک‌تر است. علت این امر تأثیر قطر هیدرودینامیکی بر نتایج DLS است. به‌عبارت ساده‌تر قطر به‌دست آمده از آزمون DLS به‌طور معمول بزرگ‌تر از مشاهده‌های مستقیم میکروسکوپی است. در مطالعه‌ای با استفاده از SEM گزارش شده است که نانو ذرات سیلیس به‌دست آمده از گیاه دم‌اسب در حالت خشک به‌طور معمول به‌هم پیوسته‌اند. علاوه‌براین، اندازه ذرات تجمع یافته مشاهده شده در آن مطالعه در حدود ۳۰۰ نانومتر گزارش شده است (۴).



شکل ۳- تصویر SEM نانوذرات سیلیس به‌دست آمده از گیاه دم‌اسب

نتایج به‌دست آمده از آزمون BET در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، مقدار به-دست آمده برای مساحت سطح ویژه در نمونه سنتز شده در این پژوهش، به‌نسبت بالا است. در سایر مطالعه‌های صورت گرفته بر روی گیاه دم‌اسب کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، این مقدار برای مساحت سطح ویژه m^2/g ۵۴، برای قطر حفرات ۵۰/۲۸ نانومتر به‌دست آمده است. هنگامی که خاکستر این گیاه علاوه‌بر کلسینه شدن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با اسید نیز شسته شد، مساحت سطح به ویژه به حدود m^2/g ۳۳۰ و قطر حفرات به ۸/۲۱ نانومتر رسیده است (۱۹). بالا بودن عدد مساحت سطح ویژه در پژوهش فعلی می‌تواند به تعدد مراحل شست‌وشو در هنگام آماده‌سازی سیلیس از خاکستر گیاه دم‌اسب مربوط باشد. به‌عبارت دیگر این مراحل منجر به خروج بیش‌تر ناخالصی‌ها از ساختار سیلیس و ایجاد تخلخل در نانوذرات شده است.

جدول ۲- نتایج آزمون BET پودر به‌دست آمده از گیاه دم اسب

مساحت سطح ویژه (m^2/g)	قطر حفرات (nm)	حجم کل حفرات (cm^3/g)
۴۱۴	۱۱/۶	۱/۲۱

بحث

نانوذرات سیلیکا می‌توانند توسط طیف‌های گسترده‌ای از روش‌ها، شامل روش سل-ژل، روش سنتز هیدروترمال، سنتز flame، تکنیک میکروامولسیون برگشتی تهیه شوند. عامل-دار کردن نانوذرات سیلیکا، ممکن است توسط روش‌های پیوندی و هم‌رسوبی انجام شود.

طبق تحقیقات انجام گرفته بر روی گیاه *Equisetum arvense*، خاکستر این گیاه بیش‌تر از SiO_2 تشکیل شده است (۹۸-۸۱ درصد) (۳۲) که درصد SiO_2 به‌دست آمده در این پژوهش (۹۷/۵ درصد) برای گیاه دم‌اسب مورد استفاده، نزدیک به بالاترین درصد، گزارش شده است. سایر نویسندگان با انجام تیمار اسیدی خاکستر پوسته برنج، سطوح مشابهی از سیلیس خالص (بیش از ۹۶ درصد) را به-دست آوردند (۶).

اسیدی شدن دارند (۳۲). در واقع، شست‌وشو با اسید یکی دیگر از مراحل اصلی تأثیرگذار بر روند تولید نانوذرات سیلیس متخلخل از منابع زیست‌توده است. در نتیجه عامل مهم بعدی در سنتز نانوذرات سیلیس با خلوص بالا، تعداد چرخه شست‌وشو با اسید است که بر روی مساحت سطح ویژه پودر سیلیس تأثیر می‌گذارد. گزارش شده است که افزایش چرخه شست‌وشو با اسید منجر به افزایش مساحت سطح ویژه می‌شود (۳۲).

در نتایج به‌دست آمده از این تحقیق به‌خوبی مشهود است که مساحت سطح ویژه به‌دست آمده ($414 \text{ m}^2/\text{g}$) در مقایسه با دیگر پژوهش‌های صورت گرفته قبلی ($54 \text{ m}^2/\text{g}$) به‌طور قابل ملاحظه‌ای بالاتر است (۱۹). pH مراحل فرآوری نیز بر روی مساحت سطح ویژه ذرات سیلیس به‌دست آمده تأثیر می‌گذارد. به‌عبارت دیگر، هنگامی که نمونه گیاهی با اسید شسته شود، نه تنها مواد معدنی نظیر سدیم، پتاسیم و کلسیم حذف می‌شوند، بلکه این امر ممکن است پکتین‌ها و همی‌سلولزهای موجود در ساختار نمونه گیاهی را نیز حل کند (۳۱). هم‌چنین در طی این فرآیند، ممکن است سلولز آمورف نیز حل شود (۳۱). هم‌چنین در طی این فرآیند، ممکن است سلولز آمورف نیز حل شود (۳۳). در این فرآیند، حدود ۹۵ درصد مواد معدنی و ۶۵ درصد مواد آلی حذف می‌شوند. در نتیجه، محصول به‌دست آمده پس از اسیدشویی، یک ماده متخلخل است (۱۹،۳۵،۳۲).

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، از گیاه دم‌اسب *Equisetum telmateia* به‌عنوان منبع سیلیس برای تهیه نانوذرات سیلیس متخلخل استفاده شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که این گیاه را می‌توان به‌عنوان مواد اولیه برای تولید نانوذرات سیلیس استفاده کرد. پودر سیلیس به‌دست آمده از خاکستر گیاه دم‌اسب پس از کلسینه کردن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و مراحل متعدد اسیدشویی دارای خلوص بالا ($97/5$ درصد)، ساختار آمورف، سطح ویژه به نسبت بالا (حدود $410 \text{ m}^2/\text{g}$) و متوسط اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر است. بنابراین، بیوسیلیس به‌دست آمده از گیاه دم‌اسب می-

گزارش شده است که pH مراحل آماده‌سازی و دمای کلسینه کردن بر کیفیت سیلیس به‌دست آمده از زیست‌توده گیاهان تأثیر می‌گذارند (۳۲). کلسینه کردن منجر به تجزیه ترکیب‌های کربنی به مونوکسیدکربن و خروج آب ساختاری می‌گردد و ترکیب‌های سیلیکاتی را به سیلیس تبدیل می‌کند (۲۸). سیلیس به‌دست آمده از این طریق شبیه به لیگنین و زیست تقلید شده است و بنابراین از ذرات متخلخل نانومتری تشکیل است. این نانوذرات می‌توانند بسته به دمای کلسینه شدن به ذرات میکرومتری تبدیل شوند. در واقع دمای کلسینه کردن، مساحت سطح ویژه سیلیس و رنگ آن را تعیین می‌کند. براساس تحقیقات (۲۸)، کم‌ترین دمای کلسیه کردن در فرایند استخراج سیلیس از زیست‌توده گیاهان که منجر به تولید نانوذرات سیلیس سفید رنگ با بیش‌ترین مساحت سطح ویژه می‌گردد، دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است. افزایش دمای کلسینه شدن، باعث کاهش مقدار مساحت سطح ویژه می‌شود که این کاهش می‌تواند به‌دلیل نفوذ و به‌هم پیوستن ذرات ریز و رشد ذرات درشت و در نتیجه افزایش میانگین اندازه ذرات و کاهش سطح کلی مرتبط باشد. در بررسی صورت گرفته بر روی نمونه‌های *Equisetum hyemale* در محدوده دمای کلسینه شدن از ۳۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، بهترین نتیجه برای سطح ویژه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمده است (۱۹). اگرچه، در مطالعه دیگری بر روی خاکستر ضایعات نیشکر به‌دست آمده از سوزاندن ضایعات نیشکر، که می‌تواند شامل بسیاری از ناخالصی‌های مختلف، به‌ویژه نمک و گونه‌های کربن باشد، پس از انجام مراحل پیش تیمار، تحت دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و توسط واکنش با سدیم‌هیدروکسید، سیلیکا از خاکستر ضایعات نیشکر استخراج شد (۳۴). در این مطالعه نیز سیلیکا با خلوص بالایی (بیش از ۹۹ درصد) به‌دست آمد.

در پژوهش حاضر، چندین مرتبه شست‌وشو با اسید انجام گرفت. دلیل چندین مرتبه شست‌وشو با اسید این است که پژوهشگران نشان دادند که درست است که آب می‌تواند مقدار زیادی از پتاسیم را از بافت گیاه حذف کند. با این حال، دیگر فلزات مانند کلسیم برای حذف مؤثر، نیاز به

تواند یک گزینه مناسب به عنوان مواد اولیه در کاربردهای
مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

- 1- Serrano E, Rus G, Garcia-Martinez J. Nanotechnology for sustainable energy. *Renew Sustain Energy Rev.* 2009;13(9):2373–84.
- 2- Thuadaj N, Nuntiya A. Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method. *Chiang Mai J Sci.* 2008;35(1):206–11.
- 3- Gaffet E. Nanomaterials: a review of the definitions, applications, health effects. How to implement secure development nano materiaux: une revue des definitions, des applications, des effets sanitaires et des moyensa mettre en oeuvre pour un developp. *arxiv Prepr arxiv.* 2011;1(10):6220-6.
- 4- Senff L, Hotza D, Repette WL. Rheological behaviour of cement pastes with addition of silica fume, nanosilica and polycarboxilic dispersant. *Matéria (Rio Janeiro).* 2010;15(1):12–20.
- 5- Sapei L. Characterisation of silica in Equisetum hyemale and its transformation into biomorphous ceramics. 2007.s
- 6- Wang W, Martin JC, Zhang N, Ma C, Han A, Sun L. Harvesting silica nanoparticles from rice husks. *J Nanoparticle Res.* 2011;13(12):6981–90.
- 7- Barik TK, Sahu B, Swain V. Nanosilica—from medicine to pest control. *Parasitol Res.* 2008;103(2):253.
- 8- Mellaerts R, Houthoofd K, Elen K, Chen H, Van Speybroeck M, Van Humbeeck J, et al. Aging behavior of pharmaceutical formulations of itraconazole on SBA-15 ordered mesoporous silica carrier material. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010;130(1–3):154–61.
- 9- Napierska D, Thomassen LCJ, Lison D, Martens JA, Hoet PH. The nanosilica hazard: another variable entity. *Part Fibre Toxicol.* 2010;7(1):39.
- 10- Slowing II, Vivero-Escoto JL, Wu C-W, Lin VS-Y. Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers. *Adv Drug Deliv Rev.* 2008;60(11):1278–88.
- 11- Slowing II, Trewyn BG, Giri S, Lin V-Y. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications. *Adv Funct Mater.* 2007;17(8):1225–36.
- 12- Subbiah R, Veerapandian M, S Yun K. Nanoparticles: functionalization and multifunctional applications in biomedical sciences. *Curr Med Chem.* 2010;17(36):4559–77.
- 13- BernArDOS A, Kou\vrimsKá L. Applications of mesoporous silica materials in food-a review. *Czech J Food Sci.* 2013;31(2):99–107.
- 14- Holzhüter G, Narayanan K, Gerber T. Structure of silica in Equisetum arvense. *Anal Bioanal Chem.* 2003;376(4):512–7.
- 15- Law C, Exley C. New insight into silica deposition in horsetail (Equisetum arvense). *BMC Plant Biol.* 2011;11(1):112.
- 16- Hassan AF, Abdelghny AM, Elhadidy H, Youssef AM. Synthesis and characterization of high surface area nanosilica from rice husk ash by surfactant-free sol–gel method. *J sol-gel Sci Technol.* 2014;69(3):465–72.
- 17- Liu S-H, Kuok C-H. Preparation of stable tetraethylenepentamine-modified ordered mesoporous silica sorbents by recycling natural Equisetum ramosissimum. *Chemosphere.* 2018;191:566–72.

- 18- Ludueña L, Fasce D, Alvarez VA, Stefani PM. Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica. *BioResources*. 2011;6(2):1440–53.
- 19- Carneiro ME. Obtaining nano silica from *Equisetum arvense* L and their use in the modification of veneers of *schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) wood. Ph. D. thesis, Federal University of Parana, Curitiba, Brazil (in Portuguese); 2012.
- 20- Espindola-Gonzalez A, Martínez-Hernández AL, Angeles-Chávez C, Castano VM, Velasco-Santos C. Novel crystalline SiO₂ nanoparticles via annelids bioprocessing of agro-industrial wastes. *Nanoscale Res Lett*. 2010;5(9):1408.
- 21- Fortunati E, Puglia D, Monti M, Peponi L, Santulli C, Kenny JM, et al. Extraction of cellulose nanocrystals from *Phormium tenax* fibres. *J Polym Environ*. 2013;21(2):319–28.
- 22- Sapei L, Nöske R, Strauch P, Paris O. Isolation of mesoporous biogenic silica from the perennial plant *Equisetum hyemale*. *Chem Mater*. 2008;20(5):2020–5.
- 23- Sheltami RM, Abdullah I, Ahmad I, Dufresne A, Kargarzadeh H. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydr Polym*. 2012;88(2):772–9.
- 24- Rahman IA, Padavettan V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nano composites—a review. *J Nanomater*. 2012;2012:8.
- 25- Dos Santos Jr JG, Blanco MM, Do Monte FHM, Russi M, Lanziotti V, Leal L, et al. Sedative and anticonvulsant effects of hydroalcoholic extract of *Equisetum arvense*. *Fitoterapia*. 2005;76(6):508–13.
- 26- Gandini A, Lacerda TM. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Prog Polym Sci*. 2015;48:1–39.
- 27- Assefi M, Davar F, Hadadzadeh H. Green synthesis of nanosilica by thermal decomposition of pine cones and pine needles. *Adv Powder Technol*. 2015;26(6):1583–9.
- 28- Carneiro ME, Magalhães WLE, BOLZON DE MUÑIZ GI, Nisgoski S, Satyanarayana KG. Preparation and characterization of nano silica from *Equisetum arvense*. *Embrapa Florestas-Artigo em periódico indexado*. 2015;
- 29- Ferreira CS, Santos PL, Bonacin JA, Passos RR, Pocrifka LA. Rice Husk Reuse in the Preparation of SnO₂/SiO₂Nanocomposite. *Mater Res*. 2015;18(3):639–43.
- 30- Freitas JCC, Emmerich FG, Bonagamba TJ. High-resolution solid-state NMR study of the occurrence and thermal transformations of silicon-containing species in biomass materials. *Chem Mater*. 2000;12(3):711–8.
- 31- Smirnova LG, Grunin YB, Krasil'nikova S V, Zaverkina MA, Bakieva DR, Smirnov E V. Study of the structure and sorption properties of some types of cellulose. *Colloid J*. 2003;65(6):778–81.
- 32- Mattos BD, Gomes GR, de Matos M, Ramos LP, Magalhães WLE. Consecutive production of hydroalcoholic extracts, carbohydrates derivatives and silica nanoparticles from *equisetum arvense*. *Waste and biomass valorization*. 2018;9(11):1993–2002.
- 33- Zhang Y-HP, Himmel ME, Mielenz JR. Outlook for cellulase improvement: screening and selection strategies. *Biotechnol Adv*. 2006;24(5):452–81.
- 34- Rovani S, Santos JJ, Corio P, Fungaro DA. Highly pure silica nanoparticles with high adsorption capacity obtained from sugarcane waste ash. *ACS omega*. 2018 Mar 5;3(3):2618-27.

35- Nandiyanto ABD, Kim S-G, Iskandar F, Okuyama K. Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters. Microporous Mesoporous Mater. 2009;120(3):447–53.

