مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (٩) العدد (١٣) ٢٠٢٥

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies - engineering Sciences Series Vol. (9) No. (13) 2025

استخلاص جسيمات السيليكا النانوية من المخلفات الزراعية لقوالح الذرة الصفراء

د. عدنان أحمد*

د. علاء صبح**

م. ريما بلقيس***

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٥/٥/٢٠ . قُبِل للنشر في ٢٠٢٥/١٠/٢٠)

□ ملخّص □

تم العمل في هذه الدراسة على الاستفادة من مخلفات محصول الذرة الصفراء في استخلاص جسيمات السيليكا النانوية باعتبار هذه المحاصيل من المصادر الواعدة للسيليكا الحيوية، نظراً لانخفاض تكلفة استخلاصها مقارنة بالمصادر الأخرى كالرمل وغيرها من جهة، وإلى أهمية السيليكا المستخلصة منها واستخداماتها المتعددة ذات القيمة المهمة من جهة أخرى .

تمت عملية الاستخلاص بعد الحصول على قوالح الذرة الصفراء الخام وغسلها جيداً ثم تجفيفها وحرقها حتى مرحلة تشكل الرماد، ثم تمت معالجة الرماد الناتج بالحمض للتخلص من الشوائب وتحسين نقاوة السيليكا الناتجة، بعدها تمت معالجة العينة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم للحصول على سيليكات الصوديوم التي تم تعديل درجة حموضة محلولها بعد الترشيح حتى (PH=7) وتُرك الخليط بعدها ليبرد لتشكيل هلام السيليكا، أخيراً تم ترسيب وجمع الهلام المتشكل وتجفيفه للحصول على جسيمات السيليكا النانوية البيضاء ذات الاستخدامات الهامة المتعددة، تم دراسة تأثير عوامل متعددة على عملية الاستخلاص، حيث تأثر الهلام الناتج بتركيز هيدروكسيد الصوديوم وبزمن الاستخلاص وبتركيز حمض الكبريت المستخدم وسرعة إضافته. وُضعت الظروف المُثلى التي تم من خلالها استخلاص أكبر قدر من السيليكا. تم حساب مردود السيليكا المستخلصة من رماد قوالح الذرة فكان أكبر مردود تم الحصول عليه (47.66%)، ثم تمت عملية توصيف للسيليكا النانوية الناتجة باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS).

الكلمات المفتاحية: استخلاص السيليكا، السيليكا النانوية، رماد الذرة الصفراء، مخلفات المحاصيل الزراعية.

* استاذ مساعد في كلية الهندسة التقنية، جامعة طرطوس، طرطوس–سوريا.

** مدرس في كلية الهندسة التقنية، جامعة طرطوس، طرطوس–سوريا.

***طالبة دراسات عليا في كلية الهندسة التقنية، جامعة طرطوس، طرطوس–سوريا

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (٩) العدد (١٣) ٢٠٢٥

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies - engineering Sciences Series Vol. (9) No. (13) 2025

Extraction of silica nanoparticles from agricultural waste of yellow corn cobs
Eng.

Dr. Adnan Ahmad *
Dr. Alaa Sobh **
Rema Balkeas ***

(Received 20/5/2025 . Accepted 20/10/2025)

□ ABSTRACT □

In this study, we worked on utilizing the yellow corn crop residues to extract silica nanoparticles, considering that these crops are promising sources of bio-silica, due to the low cost of extraction compared to other sources such as sand and others, on the one hand, and the importance of the silica extracted from them and its multiple uses of important value, on the other hand.

The extraction process was carried out after obtaining raw yellow corn cobs, washing them thoroughly, drying them, and burning them until ash formed. The resulting ash was then treated with acid to remove impurities and improve the purity of the resulting silica. The sample was then treated with a sodium hydroxide solution to obtain sodium silicate. The pH of the solution was adjusted after filtration to (pH = 7). The mixture was then left to cool to form silica gel. Finally, the resulting gel was precipitated, collected, and dried to obtain white silica nanoparticles with multiple important uses. The effect of several factors on the extraction process was studied, with the resulting gel being affected by the concentration of sodium hydroxide, the extraction time, the concentration of sulfuric acid used, and the speed of its addition. Optimal conditions were established under which the maximum amount of silica was extracted. The yield of silica extracted from corn cob ash was calculated and the highest yield we obtained was (47.66%). Then, the resulting nano-silica was characterized using ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS).

Keywords: Silica extraction, nano silica, yellow corn ash, agricultural crop waste

* Postgraduate student at the Faculty of Technical Engineering, Tartous University, Tartous-Syria.
** Assistant professor at the Faculty of Technical Engineering, Tartous University, Tartous-Syria.

*** Instructor at the Faculty of Technical Engineering, Tartous University, Tartous-Syria.

1- المقدمة:

احتلت الجسيمات النانوية مؤخراً أهمية كبيرة مؤخراً، ويعرف الجسيم(الجزيء) في تقنية النانو بأنه أصغر وحدة لها الخواص الكيميائية والفيزيائية للمادة الحجمية(الكبيرة) وهذه الجسيمات لها أبعاد تتراوح ما بين 1 إلى 100نانو، ظهرت أهميتها لكون أن حجم المادة يمكن أن يؤثر على خصائصها الفيزيوكيميائية. [1,2]

ثنائي أكسيد السيليكون (SiO_2) المعروف أيضا باسم السيليكا (silica)، هو من أكثر المواد وفرة في القشرة الارضية، تحتوي على جزيئات ثلاثية الذرات خطية حيث ترتبط كل ذرة سيليكون منها تساهمياً مع ذرتين من الأوكسجين، توجد السيليكا على نطاق واسع في الطبيعة بحيث يمكن الحصول عليها من خلال التوليف أو الاستخراج الطبيعي للمواد البيولوجية وغير البيولوجية كرمال الشاطئ و الفحم. [4,3]

تعتبر السيليكا مكون أساسي في معظم أنواع الزجاج وتستخدم في العديد من المنتجات التجارية كالبطاريات و في المنتجات الصيدلانية والمواد اللاصقة والإلكترونيات ومواد طب الأسنان والسيراميك ولتصنيع الإسمنت واستخلاص الزيت و إنتاج السيليكون بالإضافة إلى استخدامها كمزيل رغوة وعامل تقوية في صناعات المطاط وغيرها. [9]

اتجهت الدراسات الحالية على استخلاص السيليكا من المواد الطبيعية مثل المخلفات الزراعية والتي عادة ما يتم التخلص منها أو حرقها دون معالجة مسبقة، إذ تعتبر المخلفات الزراعية من المصادر الأكثر شيوعاً للسيليكا مثل: قش الأرز و رماد النخيل التي تحتوي على 90-98% و 45-50% على التوالي. [5,6]بالإضافة إلى قصب السكر ولب جوز الهند وساق الخيزران و أوراقه وقشور الفواكه(التفاح، الموز، البرتقال)والبن والقمح، كذلك الطحالب و نواة الزيتون والجوز والفول السوداني. [7,8]

كما يحتوي رماد كيزان الذرة الصفراء في تركيبه الكيميائي على نسبة من السيليكا (SiO_2) مما يجعله مصدراً مهماً يجب استثماره والاستفادة منه قدر المستطاع حيث قام Kalapathy وآخرون عام (2000) باستخلاص السيليكا من رماد قشور الأرز وقد اعتمدوا على الاستخلاص القلوي متبوعاً بالترسيب الحمضي. ومن أجل تحديد محتوى السيليكا والمعادن في الهلام الجاف المتشكل تم استخدام مطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) وقد أظهرت بينت النتائج أن الهلام الناتج يحتوي على (93%) من السيليكا و( ) 2.6%من الرطوبة، وكانت الشوائب الرئيسية للسيليكا المنتجة هي الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم، وكشفت أنماط حيود الاشعة السينية (X-RAY) عن الطبيعة غير المتبلورة للهلام الجاف وأشارت أيضاً بيانات الأشعة تحت الحمراء (FTIR) إلى وجود مجموعات السيلوكسان والسيلانول، وأن الغسيل الحمضي قبل الاستخلاص قد أدى إلى إنتاج السيليكا بتركيز أقل من الكالسيوم ومع ذلك، كان الغسيل النهائي بالماء للهلام الجاف أكثر فعالية في إنتاج السيليكا بمحتوى معدني إجمالي أقل. [10]

في دراسة أخرى عام (2024) قام مجموعة من الباحثين بالعمل على استخلاص هلام السيليكا من رماد قشور الأرز باعتباره منتج وفير غني بالسيليكا (حوالي 60%) ويمكن تحويله إلى مادة خام قابلة للتطبيق اقتصادياً والتي يمكن استخدامها لإنتاج هلام السيليكا والمساحيق حيث قاموا بعملية غسيل حمضي قبل الاستخراج للحصول على سيليكا بتركيز أقل من المعادن، ثم تم إنتاج سيليكات الصوديوم من خلال إذابة السيليكا الموجودة في الرماد في القلويات(NaOH) ثم المعالجة الحمضية اللاحقة بحمض الهيدروكلوريك،

ودراسة تأثير تركيز (NaOH) فوجدوا أن إنتاج هلام السيليكا يعتمد بشدة على تركيز (NaOH)، كما أظهرت النتائج أن محتوى الرطوبة في السيليكا كان منخفضاً عندما تم استخدام الرماد المغسول بالحامض بدلاً من غير المغسول وشاهدوا أن هذه العملية غير مكلفة ومستدامة وصديقة للبيئة ومناسبة أيضاً للإنتاج على نطاق واسع. [11]

كما أجرى أخرون في دراسة أخرى عام (2018) بالعمل على استخراج مسحوق السيليكا من رماد بقايا قصب السكر (SCBA)، حيث قاموا بإجراء عملية غسيل للرماد بمحلول حمص الهيدروكلوريك وتم الاستخلاص باستخدام تراكيز مختلفة من (NaoH) وأوقات استخلاص مختلفة، بعدها تم ترسيب الخليط باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك ومن ثم ترشيح المحلول وتجفيف جسيماته الصلبة ثم طحنها، أظهرت الدراسة أيضاً من خلال تحليل (FTIR) وجود مجموعات مرتبطة من السيليكا وتبين أيضاً زيادة في انتاج السيليكا مع زيادة تركيز (NaoH) وكذلك وقت الاستخلاص. [12]

في دراسة أخرى ظهرت حول استخلاص السيليكا من المحاصيل الزراعية أُجريت دراسة عام (2023) باستخلاص السيليكا من رماد نخيل التمر حيث قاموا بحرق الأغصان ، والسيقان، والأوراق، وعناقيد الفاكهة الفارغة في مساحات مفتوحة ثم نخلوا الرماد الناتج، وتم نثر المسحوق في الماء وترشيحه بعناية لجمع الرماد فقط، ثم تم تجفيف الرماد واستخدموا طريقتين للاستخلاص الاولى طريقة السول –جيل الكيميائية والثانية طريقة الاحتراق الحراري.في الطريقة الاولى ، تمت معالجة الرماد بحمض الهيدروكلوريك لإزالة الشوائب المعدنية الموجودة، ثم تم ترشيحه وغسل البقايا عدة مرات بالماء الساخن منزوع الأيونات وتجفيفها ثم معالجتها بمحلول (NaOH 2M) لمدة (2h) عند (90°C) مع التحريك المستمر لإنتاج أملاح سيليكات الصوديوم ، بعدها تم ترسيب السيليكا عن طريق إضافة (2M) من حمض الهيدروكلوريك قطرة قطرة حتى أصبح الرقم الهيدروجيني محايداً تقريباً، تم الاحتفاظ بالمعلق طوال الليل لإكمال ترسيب السيليكا ، تم طرد المحلول وغسل الهلام الناتج عدة مرات ثم جمعه وتجفيفه في الفرن عند درجة حرارة (70°C) درجة مئوية لمدة (24h) وأخيراً، تم طحن المسحوق الأبيض المجفف ناعماً.

أما عن استخراج السيليكا الحيوية بطريقة الاحتراق الحراري فقد تم أخذ الرماد المغسول بالحمض ووضعه في فرن بمعدل تسخين (5 درجات/دقيقة) للوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة (600°C أو 800°C)، والحفاظ عليها لمدة (4h) أُخرى، من أجل تحلل المادة القابلة للاحتراق الموجودة في الرماد، ثم تم طحن عينات السيليكا الحيوية الناتجة جيداً وتخزينها.وأظهرت عينة السيليكا الحيوية المصنعة كيميائياً نقاءً أعلى (98%) ومساحة سطح أعلى مقارنة بعينات السيليكا الحيوية المحضرة حرارياً، حين كشف تحليل المجهر الإلكتروني الماسح عن وجود جزيئات سيليكا كروية الشكل بمتوسط قطر (93nm) في السيليكا الحيوية المستخرجة كيميائياً و (208nm) في السيليكا الحيوية المستخرجة حرارياً. [13]

كما ظهرت عام (2015) دراسة لتحضير كريات صغيرة من ثاني أكسيد السيليكون ذات مساحة سطح منخفضة وحجم جسيمات صغير من رماد قشر القمح، تضمنت أربع خطوات في استخلاص سيليكات الصوديوم، وتخفيف مستخلص سيليكات الصوديوم بالماء المقطر والإيثانول، وترسيب السيليكا بمحلول حمض الهيدروكلوريك وعملية التكليس بشكل منظم.توصلوا إلى أن توزيع حجم الجسيمات والمساحة السطحية النوعية لكرات السيليكا الناتجة يتأثر بشكل أساسيبنسبة الحجم للمستخلص والماء والإيثانول ومعدل تنقيط محلول حمض الهيدروكلوريك

وتحتوي كريات ثاني أكسيد السيليكون المصنعة ذات المسام المتوسطة الداخلية على بنية غير متبلورة بأقطار تبلغ حوالي(227 nm) ومساحة سطحية نوعيّة تبلغ (8.23 m^2/kg). [14]

٢- مشكلة البحث : أدت زيادة انتاجية المحاصيل الزراعية في العالم إلى تراكم كبير جداً في المخلفات مما تسبب في آثار بيئية خطيرة، لذلك ظهر في الآونة الأخيرة اهتماماً واضحاً بحل هذه القضية وإعادة تدويرها بطرق مختلفة وأساليب متعددة باعتبارها مواداً خام وثروة يجب استثمارها والاستفادة القصوى منها في عدة مجالات خاصة استخدامها في الحصول على مواد لها أهمية اقتصادية كبيرة كالسيليكا،

٣- أهمية البحث وأهدافه:

تعتبر المخلفات الزراعية مواد خام ومصدراً مهماً لتوليد منتجات ومواد عالية القيمة كالسيليكا والتي تعتبر واحدة من أهم المواد التي رافقت التقدم الصناعي ويتراوح محتواها في رماد بعض المخلفات الزراعية من (90 % - 50) مما يجعلها مصدراً محتملا وسهلاً ومنخفض التكلفة للسيليكا مقارنة بالمصادر الأخرى، وتنبع أهمية هذه الدراسة من امكانية استخلاص جسيمات السيليكا النانوية من مخلفات المحاصيل الزراعية (قوالح الذرة الصفراء) التي عادة ما يتم التخلص منها أو حرقها دون أي معالجة.

لذلك تم إجراء هذه الدراسة بهدف الاستفادة من قوالح الذرة الذي ينتج سنوياً ويتم التخلص منه دون أي فائدة تُذكر حيث سيتم العمل من اجل الحصول على جسيمات السيليكا النانوية ذات القيمة الكبيرة والاستخدامات المتعددة في التطبيقات الصناعية والطبية المتطورة، حيث أن هذه الجسيمات الصغيرة جداً تظهر خصائص فريدة مثل مساحة سطح عالية ونشاط كيميائي كبير، حيث تظهر هذه الجسيمات خصائص فريدة مثل مساحة سطح عالية ونشاط كيميائي كبير، مما يجعلها مفيدة في العديد من التطبيقات الطبية الحيوية مثل الأدوية، وتطبيقات التشخيص، وتعديل الخلايا وفي الصناعات الغذائية حيث تستخدم كمادة مضافة لتحسين خصائص المنتجات الغذائية مثل منع تكتل وتستخدم في تغليف الاغذية لحمايتها من التلف وإطالة مدة صلاحيتها، صناعة مستحضرات التجميل وتدخل في تركيب بعض المنتجات للعناية بالبشرة والشعر، وفي الطلاءات لتحسين خصائصها مثل مقاومة الخدش ومقاومة التآكل ومنحها خصائص مضادة للماء، بالاضافة الى استخدامها في تنقية المياه وغيرها .

٤- طرائق البحث ومواده:

نفذت التجربة في مخبر الكيمياء في كلية الهندسة التقنية في جامعة طرطوس خلال العام (2025). يظهر الجدول (١) المواد المستخدمة في الدراسة الحالية ومواصفاتها. كما يظهر الجدول (٢) الأجهزة والأدوات المستخدمة في تنفيذ الدراسة.

الجدول (١) المواد المستخدمة في الدراسة الحالية ومواصفاتها:

كيزان (قوالح) الذرة الصفراء	من الذرة السكرية الصفراء المستخدمة محلياً المخصصة للغذاء (Sweet Corn) تم الحصول عليها من أحد الحقول الزراعية في محافظة طرطوس، الصنف المعروف تجارياً باسم (Bay sweet)
هيدروكسيد الصوديوم Sodium Hydroxide	الصيغة الكيميائية: NaoH
	الشركة المصنعة والمنشأ: TITAN BIOTECH LTD- India
	النقاوة 98%
	كتلته المولية: 40 g/mol

	الحالة الفيزيائية عند حرارة 20°C: صلب أبيض
حمض الكبريت Sulphuric Acide	الصيغة الكيميائية: H_2SO_4
	الشركة المصنعة والمنشأ: ALPHA CHEMIKA- India
	كتلته المولية: 98.07 g/mol
	الحالة الفيزيائية عند حرارة 20°C: سائل شفاف عديم اللون
	الكثافة: 1.815-1.821 g/ml

الجدول (٢) الأجهزة والأدوات المستخدمة في تنفيذ الدراسة

	الأجهزة والأدوات	الشركة المصنعة أو المنشأ
١	ميزان الكتروني مخبري دقيق (Sartorius Extend ED224S)	Sartorius
٢	جهاز تحريك مغناطيسي مزود بسخان نوع (Heidolph MR Hei-Standard) وبسرعات متغيرة يمكن التحكم بها (100-1500 rpm) وتسخين حتى (300°C)	Heidolph-GERMANY
٣	جهاز الترشيح (مضخة التفريغ) لترشيح العينات المشغولة عن طريق توليد ضغط سلبي (تفريغ) مزودة بمانومترين لقياس وضبط الضغط	Millipore
٤	المثقلة من نوع (NF800) لفصل جسيمات السيليكا المستخلصة، مزود بشاشة رقمية لضبط الوقت والسرعة ونظام أمان	NÜVE−TURKEY
٥	مجفف مخبري من نوع (FN500) يعمل بمدى حراري 50-300°C	NÜVE−TURKEY
٦	جهاز قياس مطيافية امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (spectrophotometer V-630)	JASCO-Japan
7	هاون يدوي مصنوع من السيراميك	India
8	ماصة مدرجة سعة (5ml) ، بيشر بسعات مختلفة ml (250-500)	China
9	نظام تنقية المياه ELGA PURELAB Option	ELGA LabWate, UK

٥- الدراسة التجريبية:

٥-١. تحضير القوالح:

تم جمع قوالح الذرة الصفراء الخام من أحد الحقول الزراعية وتنظيفها جيداً، ثم تجفيفها تحت أشعة الشمس لمدة لا تقل عن (10) أيام.

٥-٢. مرحلة تحضير الرماد:

وضعت القوالح في علب معدنية مغلقة بشكل جزئي (غير محكم بشكل كامل، كما تم احداث ثقوب دقيقة جداً فيها) ذلك بهدف منع تطاير الرماد عند تشكله وبنفس الوقت السماح للأوكسجين اللازم بالدخول لضمان حدوث احتراق كامل للمواد العضوية للحصول على الرماد وتم وضع العلب في حفرة شبيهة بالتنور المحلي (تحاط العلب بالنيران من الخارج)، تم استمرار الحرق على نار متوسطة حتى ملاحظة تشكل الرماد(تحولت كامل كمية القوالح إلى رماد هش) وذلك كان عند مدة حرق (3h). كما هو موضح في **الشكل (1)**

الشكل(1): مرحلة الحرق وتحضير الرماد

٥-٣. مرحلة المعالجة الحمضية للرماد:

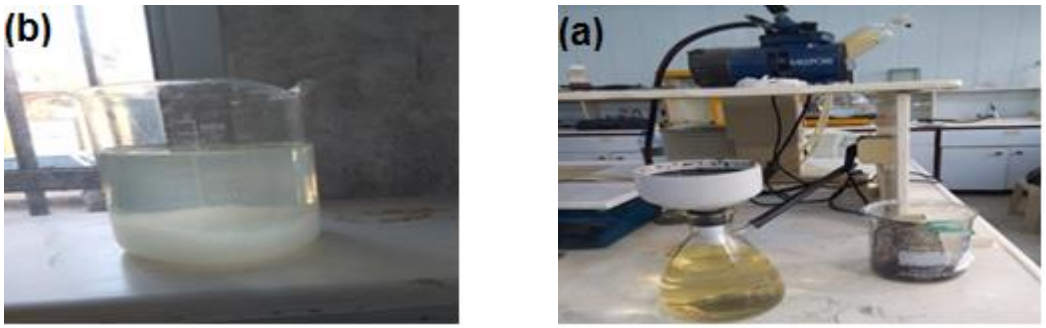
تم معالجة كل(10g) من الرماد الناتج ب(100 ml) من محلول حمض الكبريت بتركيز(3M)، وذلك عند درجة حرارة (70 °C) لمدة ساعة مع التحريك المستمر بهدف إزالة الشوائب المعدنية وتحسين نقاوة السيليكا الموجودة فيها بشكل كبير وبعدها تم ترشيح العينات وغسلها بالماء المقطر الساخن عدة مرات.

٥-٤. مرحلة المعالجة القلوية للرماد المعالج سابقاً:

تم معالجة كل (10g) من العينات (الرماد المعالج سابقاً بالحمض) باستخدام (100ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز(3M) مع التسخين على درجة حرارة (70°C) ثم التحريك المستمر لمدة (1h) بواسطة محرك مغناطيسي وذلك من أجل تشكيل سيليكات الصوديوم .

٥-٥. ترشيح العينات وتعديل حموضة محلول سيليكات الصوديوم:

تم الترشيح للعينات للحصول على محلول سيليكات الصوديوم ومن ثم تم تعديل درجة الحموضة للمحلول باستخدام حمض الكبريت بتركيز(3M) حتى (PH=7) مع التحريك المستمر على درجة حرارة (80°C) لمدة ساعة حتى يبدأ هلام السيليكا بالتشكُّل، ثم تُرك الخليط ليبرد لمدة (24h) لتشكيل المزيد من هلام السيليكا. حيث يوضح **الشكل(٢)** ترشيح المحلول و تشكُّل هلام السيليكا.



الشكل(2): ترشيح المحلول(a) ، تشكُّل هلام السيليكا(b)

٥-٦. مرحلة الترسيب وجمع الهلام المتشكل:

تم ترسيب العينات باستخدام (مثفلة)جهاز الفصل بالطرد المركزي على سرعة دوران (1400 rpm) لمدة (10 min) وجمع هلام السيليكا المترسب تمهيداً لتجفيفه.

الصيغة الكيميائية لهلام السيليكا الناتج قبل تجفيفه:

يشار إليه بالصيغة: $(SiO_2)_x.nH_2O$

حيث يمثل "x" عدد جزيئات ثاني أكسيد السيليكون المرتبطة، و"n" عدد جزيئات الماء المحبوسة داخل المسامات .ففي هلام السيليكا تتشكل بنية شبكية ثلاثية الأبعاد من خلال تفاعل جزيئات السيليكا مع بعضها البعض تاركة مساماً صغيرة داخل الهلام تحتوي على الماء، لذلك يتم العمل على تجفيفه لسحب الرطوبة والتخلص من الماء للحصول على السيليكا (SiO_2) وقد أشارت جميع الدراسات السابقة إلى أن السيليكا الناتجة عن الاستخلاص بطريقة السول جيل بعد التجفيف تتمتع ببنية غير متبلورة.

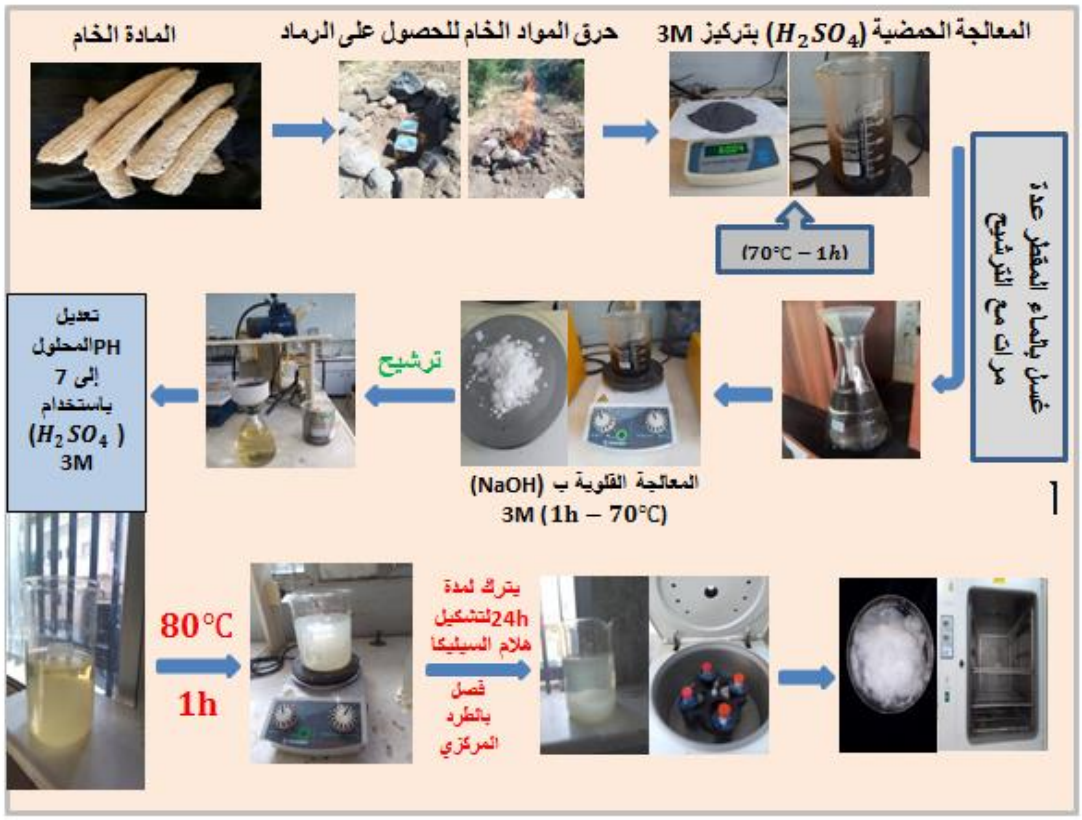
٥-٧. مرحلة تجفيف الهلام المتشكل:

تم تجفيف هلام السيليكا الذي تم الحصول عليه باستخدام مجفف مخبري على درجة حرارة (60°C) لمدة 1h لإزالة الرطوبة السطحية ومنع الانكماش والتكتل المفاجئ أو التلف المفاجئ لهلام السيليكا. ثم تم رفع درجة الحرارة إلى (100°C) لمدة 3h مع المراقبة المستمرة لإزالة الرطوبة المحتبسة في المسام الدقيقة.

٥-٨. مرحلة سحق وتنعيم السيليكا المتشكلة (الهلام بعد تجفيفه):

تم القيام بعملية سحق وتنعيم للسيليكا الناتجة باستخدام هاون يدوي مصنوع من السيراميك لمدة (10 min) للتأكد من عدم وجود أي تكتلات وزيادة نعومة الحبيبات المتشكلة. كما هو موضح في الشكل **(٣)** كما يوضح الشكل **(4)** المراحل الرئيسية لعملية للاستخلاص.

الشكل(٣):عملية سحق وتنعيم السيليكا الناتجة



الشكل (4) مراحل استخلاص السيليكا النانوية

٦- النتائج والمناقشة:

6-1: حساب مردود الاستخلاص:

يوضح التفاعل الكيميائي المُبين في المعدلات التالية آلية ترسُّب السيليكا :

حيث تم توليف سيليكات الصوديوم عن طريق تفاعل السيليكا الموجودة في الرماد مع هيدروكسيد الصوديوم وفق المعادلة:

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2O$$

ثم تم تعديل الحموضة إلى (PH=7) باستخدام حمض الكبريت الذي يتفاعل مع سيليكات الصوديوم لتترسب السيليكا من المحلول وفق المعادلة (تفاعل تعديل يليه ترسيب للسيليكا):

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SiO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

حساب مردود عملية الاستخلاص:

تم حساب مردود السيليكا المستخلصة من رماد قوالح الذرة الصفراء عند شروط بواسطة النسبة بين وزن العينة المستخلصة ($\acute{W}$) والوزن الأولي لعينة الرماد الناتجة بعد الحرق (W) من خلال المعادلة:

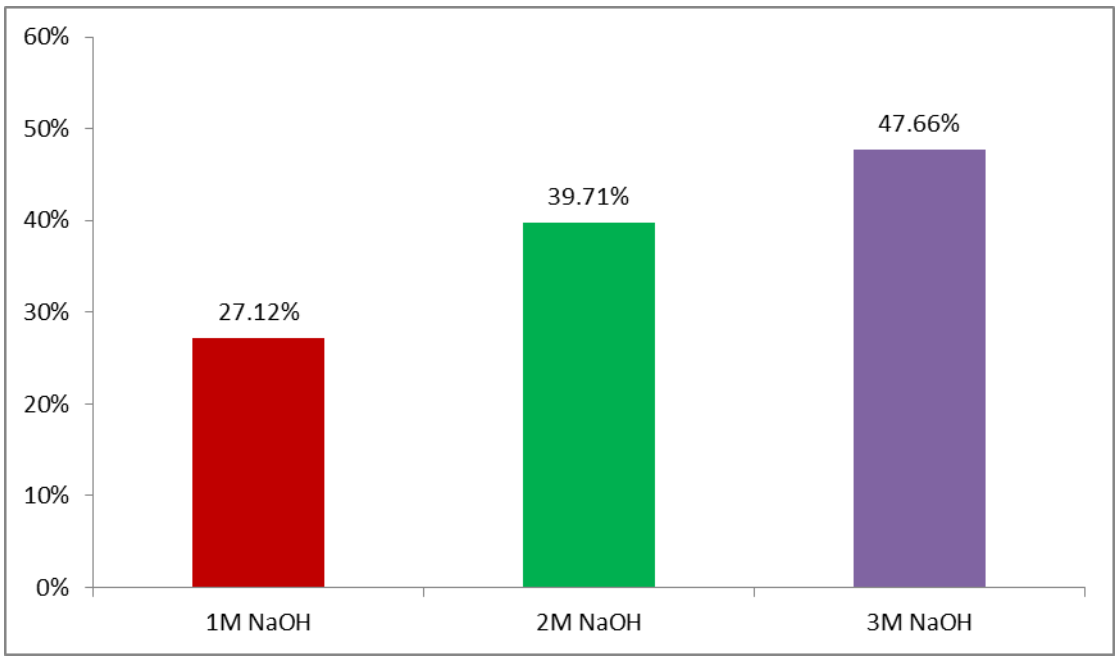
$$M\% = \frac{\acute{W}}{W}.100$$

حيث:

$$M\% = \frac{4.76}{10}.100 = 47.66\%$$

٦-2: تأثير تركيز هيدروكسيد الصوديوم(NaoH) على عملية الاستخلاص :

بهدف دراسة تأثير تركيز هيدروكسيد الصوديوم (NaoH) على عملية الاستخلاص. تم استخدام تراكيز مختلفة من هيدروكسيد الصوديوم (1M,2M,3M) لتشكيل سيليكات الصوديوم مع التحريك لمدة (1h) عند(70°C) ثم تمت تعديل حموضة المحلول الى (PH=7) باستخدام (3M H_2SO_4) حيث فكان مردود السيليكا المستخلصة عند كل تركيز كما هو موضح في الشكل (٥) .



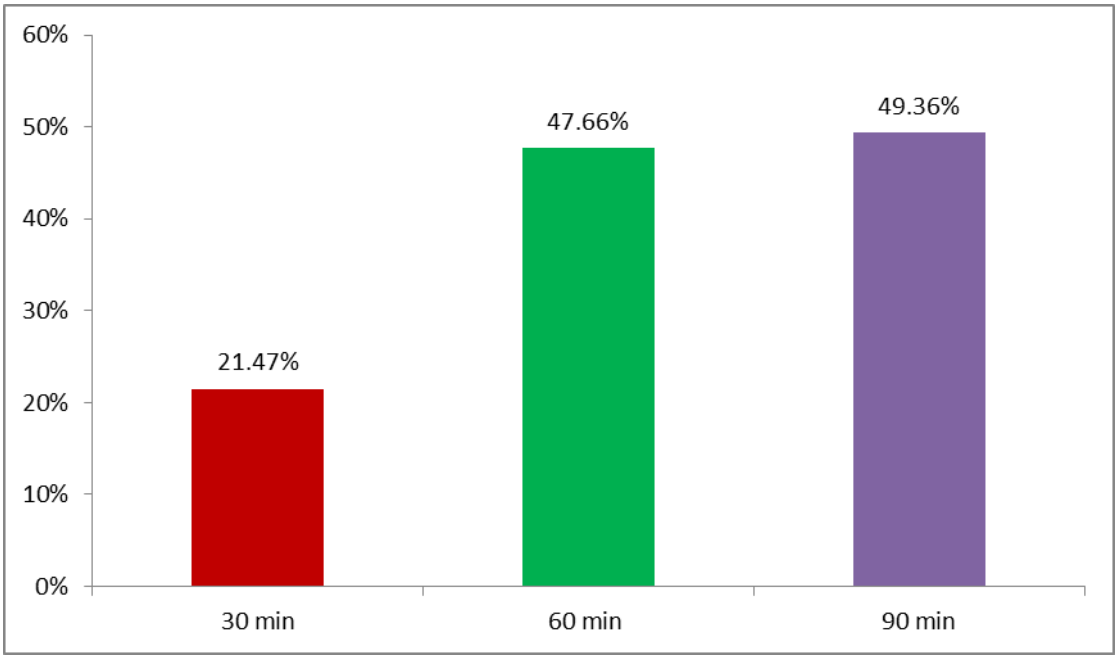
شكل (٥) : تأثير تركيز هيدروكسيد الصوديوم(NaoH) على مردود عملية الاستخلاص

يُلاحظ من النتائج السابقة أن أعلى مردود للسيليكا المستخلصة (47.66%) كان عند استخدام تركيز من هيدروكسيد الصوديوم (3M) ، بالتالي فهو التركيز الامثل والذي سيتم اعتماده في التجارب اللاحقة، وهذا يتوافق مع ما توصل إليه الباحثون في الدراسات [11,12,15] حيث توصلوا إلى أن انتاج السيليكا المستخلصة يعتمد بشكل كبير على تركيز NaOH ، ففي الدراسة [11] تم استخدام تراكيز مختلفة NaOH (1-3M) ووجدوا أن أعلى مردود كان عند NaOH (3M)، وفي الدراسة [12] تم استخدام تراكيز مختلفة (0.5-2M) ولاحظوا أن أعلى مردود كان عند NaOH (2M)، وفي الدراسة [15] استخدموا تراكيز (1-3M) ولاحظوا أن أعلى مردود كان عند NaOH (3M).

تعزى النتائج السابقة إلى أنه كلما كان تركيز (NaoH) أعلى كان له القدرة على توليف سيليكات الصوديوم الموجودة بالرماد بشكل أكبر وأسرع مما ينعكس على مردود السيليكا في نهاية عملية الاستخلاص.

3-6 :تأثير زمن الاستخلاص (الذوبان)على عملية الاستخلاص :

لدراسة تأثير زمن الاستخلاص(زمن المعالجة القلوية) تم استخدام (3M NaOH) لتشكيل محلول سيليكات الصوديوم عند (70°C) مع التحريك المستمر لمدة (90min) حيث تم حساب المردود عند أزمنة استخلاص التالية (30min,60min,90min) ثم تمت عملية تعديل حموضة المحلول الى (PH=7) باستخدام (3M H2SO4). حيث يظهر **الشكل (٦)** مردود السيليكا مع الزمن.



شكل (6): تأثير زمن الاستخلاص على مردود السيليكا المستخلصة

يُلاحظ من الشكل (٦) أن أعلى مردود للسيليكا كان عند زمن استخلاص (90min)، أي أن زمن الاستخلاص يلعب دوراً هاماً في زيادة المردود، إلا أنه عند زمن محدد وفق التجربة يصبح من غير المجدي زيادة الزمن حيث يؤدي إلى زيادة بسيطة جداً بالمردود(التفاعلات وصلت حد الاشباع)، كما يُلاحظ أنه عند زمن (30min) كان المردود منخفض جداً نظراً لأن الزمن لم يكن كافياً لتحويل كامل السيليكا الموجودة بعينة الرماد التي تتم معالجتها إلى سيليكات الصوديوم، أما عند الزمن (60min) لاحظنا ارتفاعاً في المردود وعند مقارنته بزمن (90min) فقد كانت الزيادة في المردود قليلة ولم يلاحظ فارق كبير يستدعي هذه الزيادة في الزمن حيث اعتُبر الزمن (1h) كافياً لتحويل كامل السيليكا الموجودة بعينة الرماد التي تتم معالجتها إلى سيليكات الصوديوم، بالتالي سيتم اعتماده في التجارب اللاحقة.

وهذا يتوافق مع ما توصل إليه الباحثون في الدراسات [12,16] حيث توصلوا إلى أن انتاج للسيليكا المستخلصة يعتمد بشكل كبير على زمن الاستخلاص حتى حد معين، ففي الدراسة [12]، والتي تمت عند أزمنة استخلاص مختلفة (30-60-90min) وُجد أن المردود ارتفع مع زيادة زمن الاستخلاص وبلغ أكبر قيمة عند زمن (90min) وفي الدراسة [16] ، والتي تمت عند أزمنة استخلاص مختلفة (2-5h) وجد أن المردود ارتفع مع زيادة زمن الاستخلاص حتى (4h) بعدها كان التغير طفيف .

6 -4 : تأثير تركيز (H_2SO_4) المستخدم لتعديل Ph المحلول على عملية الاستخلاص :

تم إضافة (3M NaOH) عند (70℃) مع التحريك المستمر لمدة (60 min) لتشكيل محلول سيليكات الصوديوم ثم تمت تعديل حموضة المحلول الى (PH=7) باستخدام تراكيز مختلفة من حمض الكبريت (1M-2M-3M) نقطة نقطة حتى الوصول إلى PH المطلوب.

حيث لوحظ في البداية أنه مع زيادة التركيز كان ظهور الهلام أسرع وأكثر وضوحاً من التركيز الأقل حيث يتم تعديل PH بشكل أسرع وحدوث تفاعلات التكثيف للهلام المتشكل، وهذا يتوافق مع ما توصل إليه الباحثون في الدراسة [17] حيث وجدوا أنه عند نطاق التركيز المدروس (0.6-3M)، مع زيادة التركيز لحمض الكبريتيك كان تكوين الهلام أسرع وأكثر وضوح، حيث يلعب الحمض دوراً في ضبط ph وصولاً للحياد (ph=7)، وضروري لتحفيز عمليات التحلل المائي والتكثيف.

وكذلك عند حساب مردود السيليكا الناتجة فقد لوحظ أن مردود السيليكا المستخلصة يعتمد بشكل كبير على تركيز الهيدروكسيد والزمن، أما عند زيادة تركيز الحمض لم يُلاحظ أي زيادة ملحوظة بالمردود أو فرقاً عندما تم إضافة الحمض ببطء مع التحريك حتى الوصول إلى ph=7، بل كان تأثير الحمض واضحاً على سرعة التفاعل وظهور الهلام.

في احدى التجارب لوحظ صعوبة في ضبط ph عندما تم إضافة الحمض بسرعة خاصةً عند استخدام التركيز (3M H_2SO_4) (تركيز عالي مقارنة ب 1M-2M)، حيث حدث هبوط مفاجئ، ففي هذه الحالة لاحظنا انخفاضاً بالمردود(29.68%) على الرغم من إعادة ضبط ph إلى الحياد، ونتج هلام متفتت(رخو)، غير متماسك وذلك دليل على حدوث تفكك وعدم انتظام في البنية الشبكية، لذلك يستنتج أنه يجب الحرص على إضافة الحمض ببطء والتحريك الجيد (خاصة عند استخدام تراكيز عالية) حتى يتجنب الهبوط المفاجئ ل PH الذي بدوره يجعل الوسط حمضي، ويؤثر على الهلام المتشكل، ويؤدي إلى تحول بعض السيليكا إلى شكلها الذائب ($Si(OH)_4$) بدلاً من ترسيبها، ذلك نتيجة تحطُم وتفكُك الروابط ضمن بنية الهلام، حيث تتشكل نوى شبكية غير منتظمة وهذا كان سبب انخفاض المردود في هذه الحالة حيث تم فقدان هذه السيليكا الذائبة وبعض من الهلام المفتت أثناء عمليات الغسيل والطرد.

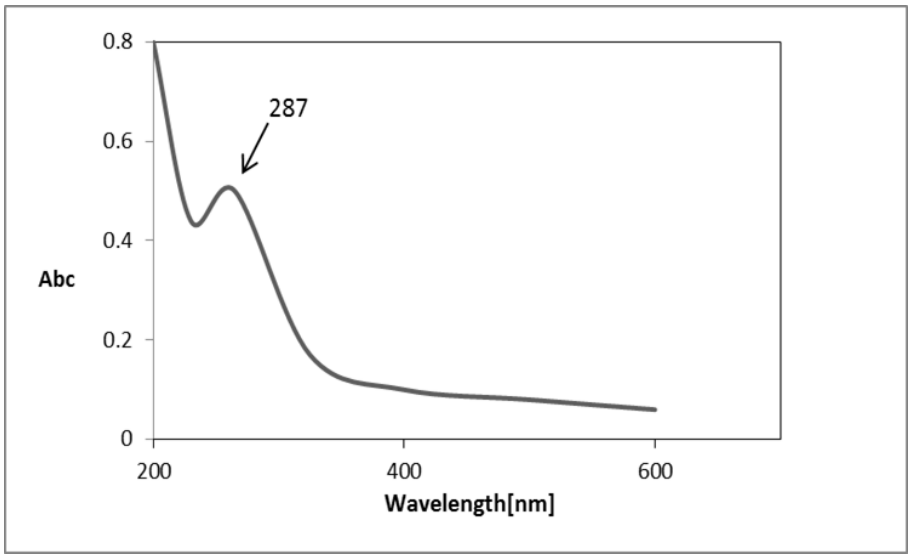
وكذلك عند إضافة الحمض ببطء مع التحريك الجيد تم ضمان عملية ضبط ال ph بدقة لحدوث التفاعل المتوازن بين الحمض وسيليكات الصوديوم مما أدى إلى تكوين هلام متجانس متماسك، فذلك يمنع تفتت وتحلل الهلام فيحافظ على عدم حدوث ضياع بالمردود.

هذا يتوافق مع ما ورد في عدة دراسات كما في الدراسة [18] حيث أشار إلى العلاقة المباشرة بين سرعة إضافة الحمض وخصائص الهلام، كما وجد أن الاضافة السريعة للحمض تؤدي الى تشكيل هلام بجسيمات كبيرة ومساحة سطح نوعي منخفضة (تؤثر على البنية وتقلل جودة الهلام(هلام ضعيف وهش))، وفي الدراسة [19] تحدث عن تأثير قيمة PH على الهلام فعندما تنخفض تؤثر سلباً على تطور البنية المسامية للهلام المتشكل بالتالي يختلف هيكل الهلام الناتج حسب درجة حموضة المحلول التي يسببها الحمض عند اضافته، وفي الدراسة [20] ذكر أنه يُعد الاختيار الصحيح لمعايير التركيب وطريقة تحضير المواد بالغ الأهمية لنجاح تركيب السول–جل، حيث تؤثر قيمة الرقم الهيدروجيني لخليط تفاعل السول–جل، والتي تعتمد على المحفز المستخدم وتركيزه، على تفاعل التحلل المائي والتكثيف، كما تؤثر على شكل وبنية المواد الناتجة.

٦-٥ : توصيف عينة السيليكا النانوية المستخلصة باستخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS):

يعد التحليل الطيفي (UV-VIS) أداة فعالة لتوصيف بنية العينة، فعندما نسلط الأشعة (UV-VIS) على الجسم الصلب فإنها تهيج اهتزازات جماعية للإلكترونات الحرة تدعى بلازمونات، ينجم عن ذلك امتصاص للموجة الكهرطيسية عند ترددات محددة تتعلق بالمادة المدروسة وبشكلها، ويتجلى ذلك بظهور قمة امتصاص أو أكثر في طيف (UV-VIS).

يظهر الشكل(٧) طيف امتصاص الأشعة (UV-VIS) لجسيمات السيليكا المستخلصة حيث ظهرت لدينا قمة عند الرقم (287 nm) يمكن اعتبارها مؤشر أولي على تشكل جسميات السليكا النانوية كما أن التفاوت فى القيم بين الدراسات المشابهة يمكن أن يعزى إلى وجود الشوائب وخصائص السطح والبنية.



الشكل(٧): طيف امتصاص الأشعة UV-VIS لجسيمات السيليكا النانوية المستخلصة

تم استخدام طيف امتصاص الأشعة (UV-VIS) في دراسات سابقة لنفس الغرض [21] حيث استخدم ضمن نطاق طول موجي (200-700nm) وأشار إلى ظهور قمة امتصاص واضحة عند 270nm، حيث اعتبر ذلك دليل عن وجود السيليكا النانوية وفي الدراسة المرجعية [22] أشارت الدراسة أن جسيمات السيليكا النانوية أظهرت قيمة امتصاص في نطاق طول موجي (200-350nm) عند القمة 208nm ، وفي الدراسة المرجعية [23] فإن طيف الامتصاص المدروس تراوح بين (280-350nm) و ظهرت قمة الامتصاص عند 305nm، أما في الدراسة المرجعية [24] فقد أجرى الباحث تحليل ضمن النطاق (250-500) وظهرت قمة عند 297nm حيث اعتبر ذلك دليل عن وجود السيليكا. تجدر الإشارة إلى أن القيم تختلف باختلاف عدة عوامل منها طريقة التحضير وحجم الجسيمات والروابط أو المجموعات السطحية. [25]

٧- الاستنتاجات

1- يعتبر رماد قوالح الذرة الصفراء مصدراً غنياً ومتوفراً للسيليكا حيث بلغ مردود السيليكا النانوية المستخلصة منه (47.66%).

2- أدى انخفاض تركيز (NaoH) المستخدم وزمن الاستخلاص إلى انخفاض في مردود السيليكا المستخلصة.

3-أدت زيادة تركيز الحمض (H_2SO_4) إلى ظهور الهلام بشكل أسرع وأكثر وضوح.

4- أدت الاضافة السريعة للحمض إلى تشكيل هلام هش متفكك وإلى انخفاض في مردود السيليكا الناتجة.

5- أظهر التحليل الطيفي (UV-VIS) للعينة وجود قمة امتصاص عند(287nm) يمكن اعتبارها دليل علد وجود السيليكا النانوية.

6- تعتبر طريقة الاستخلاص هذه صديقة للبيئة وتعمل على تقليل المخلفات الزراعية والاستفادة القصوى منها وسهلة مقارنة بالطرق الأخرى للحصول على السيليكا.

٨- التوصيات

1- العمل على استخلاص السيليكا النانوية من مخلفات زراعية أخرى.

2- دراسة مدى تأثير أنواع مختلفة من الكيزان المستخدمة على السيليكا المستخلصة وكميتها.

3- إجراء توصيف للسيليكا النانوية المستخلصة بطرق متعددة أخرى مثل (XRD ,AFM,FT-IR) .

المراجع العلمية:

المراجع العربية:

[1]- محمود محمد سليم صالح.٢٠١٥،*"تقنية النانو وعصر علمي جديد"*، مدينة الملك العزيز للعلوم والتقنية.

المراجع الأجنبية:

[2]- Khan, Ibrahim ;saeed,khalid;khan,idrees. 2019, *Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities*, Arabian Journal of Chemistry November Pages 908-931.

[3]- Eddy,diana; Puri,farisa ; Noviyanti,atiek. 2015 "*Synthesis and photocatalytic activity of silica-based sand quartz as the supporting TiO2 photocatalyst*," Procedia Chemistry, vol. 17, pp. 55-58,.

[4]- Cheng,yan; Luo,feng; Jiang,y; Li,f; Wei,c. 2018 "*The effect of calcination temperature on the structure and activity of T*iO2/SiO2 composite catalysts derived from titanium sulfate and fly ash acid sludge," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 554, pp. 81-85,.

[5]- Mittal,davinder.1997 "Silica from ash," Resonance, vol. 2, no. 7, pp. 64-66, .

[6]- Yin,chun; Kadir,sharifah; Lim,ying; Syed-Ariffin, sharifah; Zamzuri,z. 2008 "*Aninvestigation into physicochemical characteristics of ash produced from combustion of oil palm biomass wastein a boiler*," Fuel Processing Technology, vol. 89, no. 7, pp.693-696,.

[7]- Kaliannan,D; Palaninaicker,S; Palanivel,V; Mahadeo,M; Ravindra,B; Jae-Jin,S. 2019 "*A novel approach to preparation of nano-adsorbent from agricultural wastes (Saccharum officinarum leaves) and its environmental application*," Environmental Science and Pollution Research, vol. 26, no. 6, pp. 5305-5314.

[8]- JAVED,HUMNA; Saeed, A; ASLAM,U.2011 *"Precipitated silica from wheat husk,"* Journal of the Pakistan Institute of Chemical Engineers, vol. 39, no. 1, pp. 51-54,.

[9]- HAGERESELAM,F.2019"*Synthesis, Extraction and Optimization of Silica Production from Teff straw (Eragrostis tef)."* Addis Ababa Institute of Technology, ADDIS ABABA
UNIVERSITY, June

[10]- Kalapathy,U; Proctor,A; Shultz,J. 2000.*simple method for production of pure silica from rice hull ash.* Bioresource Technology 73 257-262.

[11] – Onkar, Agase; Sohel, Deshmukh ; Kaif ,Shaikh ; Rohit ,Garule ;Tambe, Prof. 2024*." Extraction of Silica Gel from Burnt Paddy Husk* " IJARIIE-ISSN(O)-2395-4396, Vol-10 Issue-3 2024.

[12]- Megawatia; Fardhyanti, Dewi; Putri,Radenrara ; Fianti,Oki ; Simalango ,Agustin ; Akhir,Afiati .(2018*)"Synthesis of Silica Powder from Sugar Cane Bagasse*

Ash and Its Application as Adsorbent in Adsorptive-distillation of Ethanol-water Solution" Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Negeri Semarang, Indonesia MATEC Web of Conferences 237,02002.

[13]- Elanthikkal,Silviya; Mohamed ,Hanan ; Alomair ,Nuhad.2023. *"Extraction of biosilica from date palm biomass ash and its application in photocatalysis*" Arabian Journal of Chemistry Volume 16, Issue 3, March, 104522.

[14]- Cui,J; Sun,H; Luo,Z; Sun,J; Wen,Z.2015 *"Preparation of low surface area SiO2 microsphere from wheat husk ash with a facile precipitation process*" Materials Letters.Volume 156, 1 October, Pages 42-45.

[15]- Zuwanna ,I; Riza,M; Aprilia,S.2021,"*The impact of solvent concentration on the characteristic of silica from rice husk ash using sol gel method*" IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1087 012060.

[16]- Thongma,B ; Chiarakorn,S .2019,"*Recovery of silica and carbon black from rice husk ash disposed from a biomass power plant by precipitation method"* IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 373 (2019) 012026.

[17]- Nuryono,Nuryono ; Narsito, Narsito.2005,*"EFFECT OF ACID CONCENTRATION ON CHARACTERS OF SILICA GEL SYNTHESIZED FROM SODIUM SILICATE*" Indo. J. Chem, 5 (1), 23 – 30.

[18]- Ban ,Garram; Song,Sinae ; Lee ,Hong Woon ; Kim ,Hee.2019.,"*Effect of Acidity Levels and Feed Rate on the Porosity of Aerogel Extracted from Rice Husk under Ambient Pressure"* MDPI .

[19]- Lee,Kyoung; Lee,Jae ; Nam ,Ki ; Hwang ,Haejin.2021,"*Thermal Gelation for Synthesis of Surface-Modified Silica Aerogel Powders*" MDPI .

[20]- Babiarczuk ,Bartosz ; Szczurek,Anna ; Sikorska , Donesz; Iwona Rutkowska , Justyna Krzak.(2016), "*The influence of an acid catalyst on the morphology, wettabillity,adhesion and chemical structure properties of TiO2 and ZrO2 sol–gel thin films"* Surface & Coatings Technology 285 134–145.

[21]- Verma ,Jaya ; Bhattacharya ,Arpita.2018, "*Analysis on Synthesis of Silica Nanoparticles and its Effect on Growth of T. Harzianum & Rhizoctonia Species* " Amity Institute of Nanotechnology, Amity University, India.

[22]- Villarreal ,Nora; Martínez,Eleazar; Méndez ,Manuel; Pinilla,Miguel ; Hernández ,Ana; Rodríguez ,Cristian. 2024, "*Synthesis and Characterization of SiO2 Nanoparticles for Application as Nanoadsorbent to Clean Wastewater*, *14*(7), 919.

[23]- Anna ,Josef ; Periakaruppan,Marouškova ; Gokul,G; Anbukumaran,Ananthan ; Bohatá ,Andrea; Kříž ,Pavel.2022, "*Silica Nanoparticles from Coir Pith Synthesized by Acidic Sol-Gel Method Improve Germination Economics* " ***Polymers*** , ***14***(2), 266.

[24]- I. Biradar , Abhijit; Sarvalkar , Prashant; Teli ,Shivanand; Pawar ,C; Patil ,P ; Prasad ,Neeraj . 2021, "*Photocatalytic degradation of dyes using one-step synthesized silica nanoparticles"* Volume 43, Part 4 Pages 2832-2838.